

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ  
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ  
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

Факультет електроніки  
(повна назва інституту/факультету)

Кафедра мікроелектроніки  
(повна назва кафедри)

«На правах рукопису»  
УДК \_\_\_\_\_

«До захисту допущено»

Завідувач кафедри

\_\_\_\_\_ (підпис)

\_\_\_\_\_ (ініціали, прізвище)

“ \_\_\_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 20\_\_ р.

**Магістерська дисертація**

**на здобуття ступеня магістра**

зі спеціальності 153 «Мікро та наносистемна техніка»  
(код і назва)

на тему: Сенсори з наноструктурованим чутливим шаром \_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_

Виконав: студент 6 курсу, групи ДП-71мп  
(шифр групи)

Чубенко Юрій Юрійович \_\_\_\_\_ (підпис)  
(прізвище, ім'я, по батькові)

Науковий керівник ст. викл., к.т.н. Обухова Т.Ю. \_\_\_\_\_ (підпис)  
(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали)

Консультант з нормоконтролю доц., доц., к.т.н. Орлов А.Т. \_\_\_\_\_

Консультант з інформаційних питань ст. викл., к.т.н. Діденко Ю.В. \_\_\_\_\_

Рецензент \_\_\_\_\_ (підпис)  
(посада, науковий ступінь, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

Засвідчую, що у цій магістерській  
дисертації немає запозичень з праць  
інших авторів без відповідних  
посилань.

Студент \_\_\_\_\_ (підпис)

Київ – 20\_\_ року

## РЕФЕРАТ

Робота складається з 88 сторінок, 4 розділів та містить 33 ілюстрації, 23 таблиці та 18 джерел в переліку посилань.

Актуальність теми. Постійно зростає необхідність контролювати стан та параметри навколишнього середовища, тому не дивно, що буде рости і інтерес до розроблення та створення нових високочутливих селективних сенсорів, що зможуть забезпечити швидкість, а головне якість та надійність у вимірюванні фізичного впливу або різних характеристик речовин.

Метою роботи є дослідження можливості створення сенсорів глюкози на основі сенсорів перекису водню, розроблення технологічних засад створення та дослідження сенсора на основі пористого кремнію з наноструктурованим чутливим шаром срібла. Реалізація поставленої мети потребує вирішення наступних задач:

1. Аналіз впливу морфології структури на селективність до певних речовин.
2. Встановити залежність чутливості до шару срібла речовин аналітів.
3. Експериментально дослідити та встановити закономірності впливу параметрів процесу формування наноструктурного чутливого шару на селективність отриманих зразків.

Об'єкт дослідження – сенсори на основі пористого кремнію з наноструктурованим чутливим шаром срібла та їхні характеристики.

Предмет дослідження – технологічні режими одержання та морфологія наноструктурованого чутливого шару срібла, чутливість до перекису водню та глюкози.

Ключові слова: пористий кремній, наноструктурований чутливий шар, сенсори перекису водню, сенсори глюкози.

## ABSTRACT

The work consists of 88 pages, 4 sections and contains 33 illustrations, 23 tables and 18 sources in the list of references.

Actuality of theme. The need to monitor the state and the environmental parameters constantly increases, so it is not surprising that there will be an increased interest in the development and creation of new high-sensitivity selective sensors that can provide speed, and above all, the quality and reliability in measuring physical effects or different characteristics of substances.

The purpose of the work is to study the possibility of creating glucose sensors based on hydrogen peroxide sensors, to develop the technological basis for the creation and research of sensor based on porous silicon with a nanostructured sensitive layer of silver. Realization of the set goal requires solving the following tasks:

1. Analysis of the influence of the morphology of the structure on the selectivity of certain substances.
2. To establish the dependence of the sensitivity to the silver layer of analyte substances.
3. Experimentally investigate and establish the regularities of the influence of the parameters of the formation of nanostructured sensitive layer on the selectivity of the samples.

The object of the study is sensors based on porous silicon with a nanostructured sensitive layer of silver and their characteristics.

The subject of the study is the technological regimes of obtaining and the morphology of nanostructured sensitive silver, the sensitivity to hydrogen peroxide and glucose.

Key words: porous silicon, nanostructured sensitive layer, hydrogen peroxide sensors, glucose sensors.

## ЗМІСТ

ВСТУП.....	4
РОЗДІЛ 1. МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ ГЛЮКОЗИ .....	7
1.1. Глюкозооксидазний метод.....	11
1.2. Гексокіназний метод .....	16
1.3. Висновки до розділу та постановка завдання.....	22
РОЗДІЛ 2. ПОРИСТИЙ КРЕМНІЙ ЯК ОСНОВА СЕНСОРА.....	23
2.1. Технології виготовлення пористого кремнію.....	23
2.2. Властивості пористого кремнію.....	31
2.3. Датчики на пористому кремнії.....	36
2.4. Наноструктурований пористий кремній.....	40
2.5. Висновки до розділу.....	47
РОЗДІЛ 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.....	48
3.1. Виготовлення сенсорів з наноструктурованим чутливим шаром...48	
3.2. Дослідження отриманих зразків .....	50
3.3. Висновки до розділу.....	68
РОЗДІЛ 4. РОЗРОБКА СТАРТАП-ПРОЕКТУ.....	71
4.1. Опис ідеї проекту.....	72
4.2. Технологічний аудит ідеї проекту.....	74
4.3. Аналіз ринкових можливостей запуску стартап-проекту.....	74
4.4. Розроблення ринкової стратегії проекту.....	80
4.5. Розроблення маркетингової програми стартап-проекту.....	82
4.6. Висновки до розділу.....	84
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ.....	85
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	87

## ВСТУП

Актуальність теми. Постійно зростає необхідність контролювати стан та параметри навколишнього середовища, тому не дивно, що буде рости і інтерес до розроблення та створення нових високочутливих селективних сенсорів, що зможуть забезпечити швидкість, а головне якість та надійність у вимірюванні фізичного впливу або різних характеристик речовин.

Головними перевагами сенсорів на пористому кремнії, які активно використовуються в екології, медицині, промисловості та інших сферах людської діяльності, є їх порівняно низька собівартість та відпрацьованість технології, можливість налаштування селективності за рахунок корегування пористості структури під необхідний розмір молекул аналіту. Якщо структуру сенсора доповнюють наноструктурованим шаром, в даній роботі це срібло, якісно покращується чутливість та зменшується час відклику. Визначення кожного аналіту потребує окремих досліджень та розробки потрібної, можливо унікальної, пористості структури. Тому пошук і дослідження різноманітних наноструктурованих чутливих шарів та впровадження їх в пористу структуру є актуальною проблемою.

Зростає проблема створення компактних і недорогих хімічних датчиків, а датчики на пористому кремнії відповідають цим вимогам. В цьому відношенні пористий кремній дуже перспективний, оскільки процеси його виготовлення добре поєднуються з технологією виробництва кремнієвих напівпровідникових приладів. Та і як матеріал мікроелектроніки кремній є значно дешевшим за свої аналоги для сенсорики: GaN, AsGa, AlGaAs. Саме тому датчики в даній роботі і створювались на основі пористого кремнію. Крім того морфологія пористої структури може бути легко змінена шляхом регулювання параметрів виготовлення, а саме хімічним складом травника та часом травлення.

Останнім часом підвищується популярність використання в електроніці наноструктурованих матеріалів з метою вдосконалення характеристик існуючих та розробки принципово нових приладів. Пористий кремній з

наноструктурованим чутливим шаром став перспективним функціональним матеріалом для сенсорики завдяки напівпровідниковим, механічним, оптичним та електричним властивостям, біосумісності й не токсичності.

Не дивлячись на те, що на сьогодні існує велика кількість робіт, присвячених синтезу та використанню чутливих елементів на основі пористого кремнію з наноструктурованим чутливим шаром, селективність отриманих зразків до різних речовин ще не вивчена повністю. Виходячи з цього, виникає необхідність вивчення селективності отриманих матеріалів до різних речовин з метою створення сенсорів на основі пористого кремнію з наноструктурованим чутливим шаром срібла для вирішення існуючих задач для швидкої та якісної реєстрації параметрів середовища.

Метою роботи є дослідження можливості створення сенсорів глюкози на основі сенсорів перекису водню, розроблення технологічних засад створення та дослідження сенсора на основі пористого кремнію з наноструктурованим чутливим шаром срібла. Реалізація поставленої мети потребує вирішення наступних задач:

1. Аналіз впливу морфології структури на селективність до певних речовин.
2. Встановити залежність чутливості до шару срібла речовин аналітів.
3. Експериментально дослідити та встановити закономірності впливу параметрів процесу формування наноструктурного чутливого шару на селективність отриманих зразків.

Об'єкт дослідження – сенсори на основі пористого кремнію з наноструктурованим чутливим шаром срібла та їхні характеристики.

Предмет дослідження – технологічні режими одержання та морфологія наноструктурованого чутливого шару срібла, чутливість до перекису водню та глюкози.

Методи досліджень. Для вирішення поставлених задач використовувались сучасні методи формування наноструктурованих матеріалів (електрохімічне травлення, метод атомно-шарового осадження) та дослідження

структури, морфології та складу поверхні (скануючи електронна мікроскопія та рентгеноструктурний аналіз). Тестування отриманих зразків виконувалося за методикою вимірювання вольт амперних характеристик сенсорів. Аналіз і обробка отриманої інформації проводилася за допомогою ЕОМ.

Наукова новизна одержаних результатів.

Встановлено закономірності між морфологією отриманої структури та її селективністю до певних речовин аналітів. Експериментально показано, що наноструктурний чутливий шар срібла забезпечує чутливість до перекису водню та глюкози.

Практичне значення одержаних результатів.

Визначено технологічні режими формування наноструктурного чутливого шару срібла на пористому кремнію, що дозволяє використовувати їх для виготовлення пристроїв електроніки, таких як сенсори.

## РОЗДІЛ 1. МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ ГЛЮКОЗИ

Датчики (сенсори) дозволяють збирати, фіксувати, обробляти і розподіляти інформацію про стани фізичних систем. Це може бути інформація про хімічний склад, форму, будову, стан і динаміку. Існують різні види датчиків. Принципи їх дії базуються на певних фізичних або хімічних явищах і властивостях. Прикладами можуть бути температурні датчики, радары, ехолоти, датчики рівня радіації, датчики тиску, гігрометри та інші.

В даний час існує тенденція збільшення числа і ускладнення функцій, які виконуються сенсорами. Особливо це характерно для інтегральних датчиків, які можуть включати до свого складу додаткові пристрої. Такі датчики здатні служити основою для створення вимірювальних систем, що дозволяють здійснювати збір, обробку, зберігання і розподіл інформації.

До сучасних сенсорів пред'являються наступні основні вимоги:

- високі якісні характеристики: чутливість, точність, лінійність, відтворюваність показань, швидкість відгуку, взаємозамінність, відсутність гістерезису і велике відношення сигнал-шум;
- висока надійність: тривалий термін служби, стійкість до зовнішнього середовища, безвідмовність в роботі;
- технологічність: малі габарити і маса, простота конструкції, інтегральне виконання, низька собівартість.

Найбільш поширений вуглевод в тваринному організмі – глюкоза. Вона грає роль сполучної ланки між енергетичними та пластичними функціями вуглеводів, оскільки з глюкози можуть утворюватися всі інші моносахариди, і навпаки – різні моносахариди можуть перетворюватися в глюкозу. Більше 90% всіх розчинних низькомолекулярних вуглеводів крові доводиться на глюкозу.

Визначення концентрації глюкози в крові – одне з найбільш часто виконуваних біохімічних досліджень в клініко-діагностичних лабораторіях. Причина виняткової популярності тесту пов'язана з високою захворюваністю на



цукровий діабет. Даний тест виконується як в умовах стаціонару, так і в поліклініках. Хворі на цукровий діабет змушені досліджувати рівень глюкози в крові в домашніх умовах, оскільки без цієї інформації їм важко скоригувати свою дієту, фізичні навантаження, застосування інсуліну та інших цукрознижувальних препаратів. Виняткова важливість тесту і великі обсяги виконуваних досліджень стимулювали розробників до створення різних типів приладів і методів визначення концентрації глюкози в крові.

В даний час існує досить багато методів визначення глюкози. Їх можна класифікувати в такий спосіб. Методи визначення глюкози в сироватці крові:

1. Редуктометричні.
2. Колориметричні.
3. Ферментативні:
  - фотометричний по кінцевій точці
  - фотометричний кінетичний
  - відбивна фотометрія – суха хімія
  - електрохімічний

Редуктометричні методи:

1. титрометричний спосіб Хагедорна-Йенсена заснований на властивості цукру відновлювати при кип'ятінні в лужному середовищі солі калію. За ступенем цього відновлення титрометрично досліджують концентрацію цукру в крові. Важливою перевагою методу є дешевизна і можливість використання в будь-якій лабораторії;
2. засновані на відновленні нітробензолу, наприклад, пікринової кислоти в пікramінову;
3. метод, заснований на здатності глюкози відновлювати солі міді. Одновалентна мідь, що утворюється виступає в якості проміжної речовини. Окислюючись киснем повітря, вона відновлює фосфорно-вольфрамову кислоту, яка служить остаточним хромогеном.

Однак слід мати на увазі, що методи цієї групи дають завищені результати (приблизно на 20-25%), так як в крові присутній ряд з'єднань, що не

відносяться до вуглеводів, але що володіють відновними властивостями (сечова кислота, глутатіон, креатинін, аскорбінова кислота) [1].

Колориметричні методи:

1. метод Сомоджі – реакція відновлення міді, що знаходиться в складі реактиву, до окису міді. Метод трудомісткий, багатостадійний, неспецифічний і в даний час практично не використовується;
2. метод Фоліна-Ву – реакція відновлення тартрату міді в окис. Метод простий, недоліком є відсутність суворої пропорційності між інтенсивністю одержуваного забарвлення і концентрацією глюкози;
3. визначення концентрації глюкози по Морісу і Рое – дегідратація глюкози під дією сірчаної кислоти і перетворення її в речовину, яка конденсується в з'єднання синього кольору. Вимагає найчистіших реактивів і чіткого дотримання постійної температури реакції;
4. метод Гульмана в модифікації Хіварінена-Ніккі, що складається у визначенні інтенсивності забарвлення розчину, що виникає при взаємодії ароматичного аміну з альдегідної групою глюкози в кислому середовищі. Цей спосіб точний і дає можливість більш специфічного визначення вмісту глюкози.
5. аніліновий метод, зберігає чутливість попереднього методу, але ще більш специфічний [1].

Ферментативні методи:

1. заснований на гексокіназній реакції. Глюкоза під дією гексокінази фосфоридується за рахунок аденозінтрифосфornoї кислоти, глюкозо-6-фосфат в присутності дегідрогенази відновлює нікотинамід-аденін-динуклеотид-фосфат. Кількість останнього визначають по збільшенню світло поглинання в ультрафіолетовій області. Метод дуже дорогий для практичних лабораторій.
2. засновані на окисленні глюкози до глюкуронової кислоти за допомогою ферменту глюкозооксидази та утворення в ході реакції перекису водню.

### 1.1. Глюкозооксидазний метод

Сьогодні найбільшого поширення набули методи, засновані на використанні ферменту – глюкозооксидази. В основі методу лежить наступна реакція:



Глюкозооксидаза каталізує перенесення двох водневих атомів з першого вуглецевого атома глюкози на кисень, розчинений в рідкому реагенті. При цьому в ході реакції утворюється в екві-молярних кількостях перекис водню. Тобто концентрація утвореного перекису водню дорівнює концентрації глюкози. Отже, використання глюкозооксидазної реакції, трансформувало завдання визначення концентрації глюкози в задачу визначення концентрації перекису водню, яка, як буде показано нижче, значно простіше першої. І тут є кілька способів, широко використовуваних сьогодні в лабораторній практиці: біохімічні (мокра і суха хімії), електрохімічні (ферментні електроди мембранного типу, електрохімічні елементи портативних глюкометрів). Серед перерахованих вище способів реєстрації найбільшого поширення набув фотометричний біохімічний метод, в якому молекули перекису водню під дією ферменту пероксидази розщеплюються з утворенням активної форми кисню – супероксид аніон-радикала –  $\text{O}_2^-$ , який в свою чергу окисляє хромоген, що призводить до значної зміни спектра поглинання хромогену.

На Рис. 1 і 2 показані спектри робочого розчину до внесення в нього стандартного розчину глюкози і після. Максимум поглинання реакційної суміші – (реагент + глюкоза) знаходиться в області 500 нм. Відповідно, зміна оптичної щільності кінцевої реакції на довжині хвилі 480-520 нм пропорційна концентрації глюкози, що міститься в пробі.

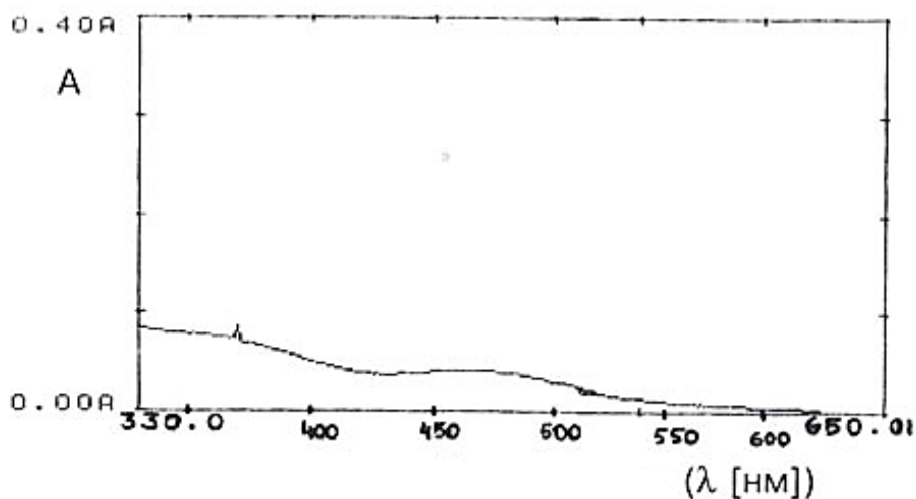


Рис.1. Спектр робочого розчину[2]

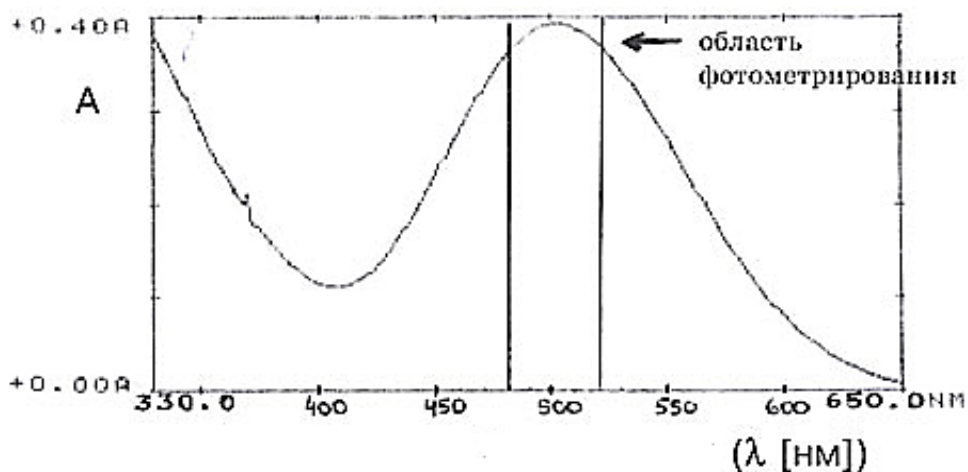


Рис.2. Спектр реакційної суміші (робочий розчин + глюкоза) [2]

Глюкозооксидазний метод визнаний сьогодні одним з найбільш точних кількісних методів визначення глюкози. Як біологічний матеріал використовується сироватка крові або цільна кров. При роботі з останньою слід враховувати той факт, що при взятті капілярної крові частка сироватки (плазми) залежить від величини гематокриту, що може негативно відбитися на точності результату. Тому при визначенні глюкози вищеописаним методом краще використовувати сироватку крові пацієнта.

Поряд з методом фотометрування по кінцевій точці, кілька років тому з'явилися набори, в яких реалізований кінетичний метод фотометрування. Суть методу полягає в тому, що при певному співвідношенні глюкозооксидази та пероксидази, швидкість утворення пофарбованого з'єднання деякий час після

внесення проби в робочий розчин буде пропорційна концентрації глюкози в пробі. Перевага такого методу полягає в тому, що результат не залежить від наявності в пробі інших з'єднань, оскільки поглинання останніх стабільно в часі. Цей метод вимагає застосування кінетичного фотометра, напівавтоматичних аналізаторів, або автоматичних біохімічних аналізаторів. Вимірювання концентрації глюкози з цільної крові зручно виконувати за допомогою приладів, робота яких заснована на амперметричному принципі вимірювання, за допомогою спеціальних ферментних датчиків. Перекис водню є вкрай нестабільною хімічною сполукою і вона може служити джерелом заряджених частинок. Саме це і використовується в ферментних датчиках мембранного типу або електрохімічних елементах портативних глюкометрів.

У вимірювальній комірці знаходиться вимірювальна камера, з одного боку обмежена ферментною мембраною (Рис.3). На мембрану товщиною близько 60 мікрон спеціальним чином сорбована глюкозооксидаза. З іншого боку мембрани до неї притискається платиновий електрод.

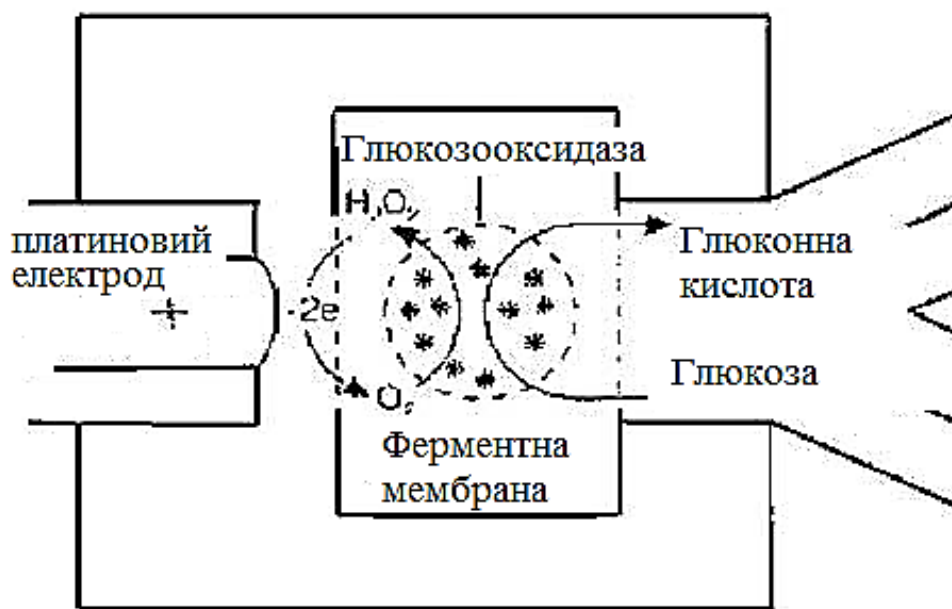


Рис.3. Вимірювальна комірка[2]

Проба цільної крові (зазвичай 20 мкл) розчиняється в системному буферному розчині (еритроцити руйнуються), після чого подається по магістралі в проточну клітинку. Глюкоза, піддається окисленню під впливом ферменту глюкозооксидази, що знаходиться на мембрані. Новоутворена перекис водню дифундує через мембрану і окислюється далі в каталітичній реакції під дією платини. Дифузія перекису водню на поверхню платини формує струм, пропорційний числу молекул  $H_2O_2$ . Отриманий таким чином сигнал обробляється приладом в відповідне значення напруги. Це виміряне значення пропорційно концентрації глюкози в пробі.

Як приклад приладів, які використовують вищеописаний метод можна назвати автоматичні аналізатори глюкози Biosen (Німеччина). Ці прилади зручні для використання не тільки в стаціонарах, а й в поліклініках, де аналіз на глюкозу роблять переважно з капілярної крові.

Важливим етапом у розвитку методів клінічної лабораторної діагностики стала поява «сухої хімії». Одним з перших застосувань цієї технології стала задача визначення глюкози в крові пацієнта. Перші пристрої значно поступалися по точності традиційним лабораторним методам досліджень. Однак, з часом, ряду фірм вдалося розробити такі діагностичні смужки і відбивні фотометри, які забезпечили досить високу точність аналізу. Широко популярними в усьому світі в даний є глюкометри One Touch і тест-смужки до них виробництва компанії Life Scan (США), які вдало поєднують в собі аналітичну точність кількісного ферментативного методу зі швидкістю і простотою «сухої хімії».

Глюкометри One Touch призначені для швидкого і точного вимірювання рівня глюкози в цільній крові. Тест-смужка One Touch (Рис.4) містить всі необхідні хімічні компоненти для двоетапного глюкозооксидазного методу, включаючи ферменти глюкозооксидазу і пероксидазу, які сорбовані на унікальну пористу гідрофільну мембрану. Результатом реакції є утворення забарвленого комплексу. Інтенсивність забарвлення реєструється відбивним міні фотометром.

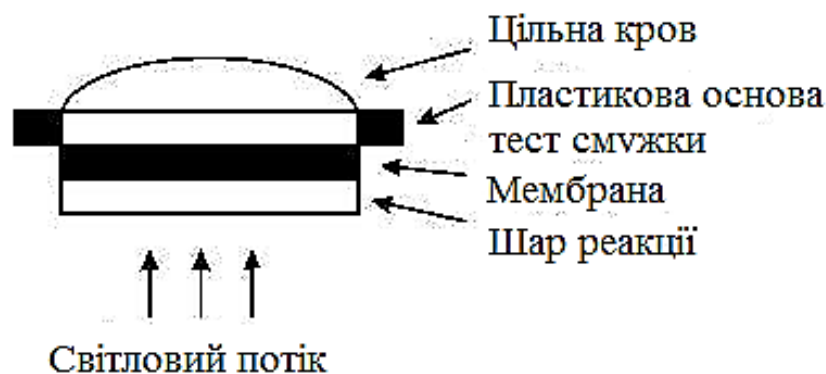


Рис.4. Конструкція тест-смужки [2]

Мембрана тест-смужки One Touch нагадує губку з мікроскопічними порами і виконує потрібну функцію. Вона діє: 1) як резервуар, збираючи необхідну кількість крові, 2) як фільтр, блокуючи твердий клітинний матеріал (еритроцити, лейкоцити та ін.), 3) як гладка оптична поверхня, на якій вимірюється відбите світло. Остання функція, зокрема, дуже важлива для роботи приладу. Вона робить можливим зчитувати нижньої частини смужки, тоді як кров залишається на верхній частині тест-смужки. Відповідно, немає необхідності стирати (промокати) кров з поверхні тест-смужки.

У доповненні до цього, мембрана володіє гідрофільними властивостями, завдяки яким крапля крові «притягується» до поверхні тест-смужки при торканні. До складу приладів One Touch входить два спеціальних світло діода. Обробка забарвлення на тест-смужці йде наступним чином. Як тільки тест-смужка вставлена в прилад – відбувається нульове зчитування. У цей момент на дисплеї ми бачимо: «ЧЕКАТИ». Коли крапля крові наноситься на тест-смужку, плазма крові миттєво сорбується мембраною, тоді як еритроцити і надлишки плазми залишаються на поверхні мембрани. Після повного всмоктування краплі крові негайно відбувається фарбування. Прилад реєструє зміну величини відображення і автоматично запускає таймер. Через 45 секунд хімічна реакція закінчується, результат світло відбивання обробляється. Пофарбований продукт реакції поглинає світло, що випускається першим світло діодом. Формені елементи крові і зайва плазма також поглинають світло,

що випромінюється діодом. Щоб скорегувати фонове відображення, друге зчитування проводиться другим світло діодом на іншій довжині хвилі. Різниця сигналів від першого і другого світло діода несе інформацію про поглинання світла хромогеном. Сигнал, отриманий від хромогену для оцінки концентрації глюкози, співвідноситься зі спеціальним калібруванням.

Всі прилади One Touch відкалібровані з використанням референтного методу на лабораторному аналізаторі глюкози. За допомогою цієї процедури виходить стандартна калібрувальна крива. Відзначимо, що досить складно налагодити виробництво тест-смужок, які були б абсолютно однаковими хімічно, в силу дуже низької концентрації реактивів. Для вирішення цієї проблеми використовується стандартна калібрувальна крива, що складається з 16-ти калібрувальних ліній. Контроль якості здійснюється відразу після виробництва тест-смужок, що дозволяє визначити, яка з калібрувальних ліній (від 1 до 16) може бути застосована для даної тест-смужки. Це так званий номер коду, який проставляється на упаковці тест-смужок. Ці 16 калібрувальних ліній також програмуються в мікропроцесорі приладу. Для отримання оптимально точних результатів, номер коду, вказаний на упаковці тест-смужок виставляється в приладі за допомогою кнопки коду. Таким чином, неправильно встановлений код на приладі може бути причиною помилки вимірювання.

З моменту появи на ринку приладів One Touch пройшла велика кількість клінічних досліджень в лабораторіях Росії, Америки та Європи. Одне з таких досліджень було проведено ендокринологічного науковим центром РАМН на замовлення Російської Асоціації Медичної Лабораторної Діагностики. Фахівці Центру провели порівняльний аналіз двох методів вимірювання рівня глюкози в крові. Результати, отримані на One Touch, зіставлялася з даними, отриманими на біохімічному аналізаторі Spectrum II (Abbott Laboratories, США), що реалізує гексокіназний метод визначення глюкози. Було досліджено 190 проб крові від 95 пацієнтів. Коефіцієнт кореляції результатів склав 0,98641 (Рис.5). Коефіцієнт варіації в нормальному і патологічному діапазонах на глюкометр One Touch не перевищив 2,5%.



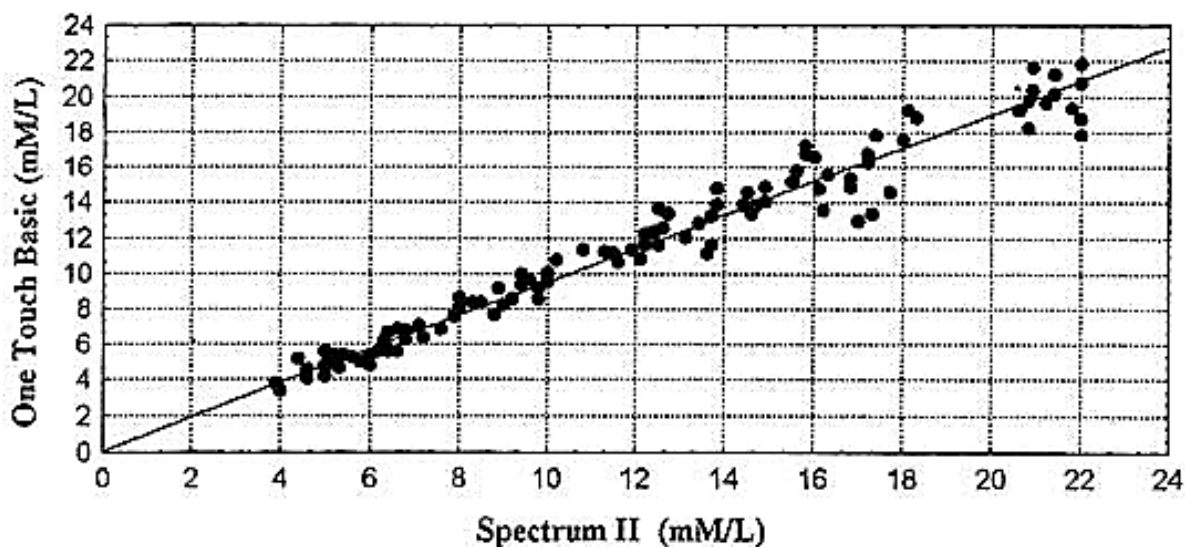


Рис.5. Кореляційна залежність показань "One Touch" і "Спектрум-2»  
(коефіцієнт кореляції 0,98641) [2]

В офіційному звіті ендокринологічного наукового центру РАМН сказано: «прилади One Touch мають високу точність і правильність, а також широкий діапазон вимірювань. Їх можна використовувати для діагностики невідкладних станів при діабеті, в тому числі бригадами «Швидкої допомоги», оскільки ці прилади не тільки надійні, але і швидко дають результати ».

У висновку слід згадати і про недоліки глюкозооксидазного методу. Утворені перекис водню і супероксид аніон-радикал можуть окисляти не тільки хромоген, а й інші речовини, присутні в біологічній рідині: аскорбінову кислоту, сечову кислоту, білірубін. При цьому, відповідно, частка перекису, яка бере участь в окисленні хромогену, знижується, що призводить до заниження результату по глюкозі. Цей метод лінійний, як правило, до 20-30 ммоль / л глюкози [2].

## 1.2. Гексокіназний метод

Метод визначення концентрації глюкози заснований на двох реакціях, що протікають послідовно: а) каталізуємий гексокіназой процес утворення з глюкози еквімолярних кількостей глюкозо-6-фосфату і б) подальше перетворення глюкозо-6-фосфату під впливом глюкозо-6-фосфатдегідрогенази в 6-фосфоглюконат. Протягом реакції відбувається відновлення NAD в NADH (тест Варбурга), зміна швидкості утворення якого реєструється при 340 нм. Аналітична специфічність цього методу оптимальна, інтерферентні речовини не встановлені і в реальний час гексокіназний метод є референтним. Детекція вищеписаних реакцій може бути здійснена на фотометрах різного типу, – що вимірюють інтенсивність абсорбції або реєструють кінетику реакції.

Тому, основний спосіб детекції, який використовується в більшості біохімічних аналізаторів і спеціалізованих аналізаторів глюкози – фотометричний. Варіант фотометричного методу, – відбивна фотометрія, реалізована в більшості так званих «домашніх глюкометрів», що використовують метод «сухої хімії» і глюкозооксидазну реакцію. Всі компоненти реакційного середовища знаходяться в індикаторній зоні діагностичної смужки, в якій при наявності субстрату, відбувається утворення забарвленого комплексу. Смужки поміщаються в відбивний фотометр, де і реєструється інтенсивність розвитку забарвлення.

Об'єкт вимірювання глюкози за допомогою таких «глюкометрів» – цілісна капілярна кров. Тому точність результатів залежить від дотримання правил щодо заповнення смужки певним обсягом крові, акуратного внесення смужки в камеру приладу. Крім того, проблемою для точних вимірювань глюкози за допомогою таких приладів є рівень гематокриту крові, відхилення значень якого від певного діапазону «норми» може вплинути на похибку вимірювань. Електрохімічні способи вимірів концентрацій глюкози реалізовані в приладах, робота яких заснована на амперометричному принципі вимірювання (амперометрія або потенціометрія). Ці прилади вимірюють струм,

що виникає при відновленні перекису водню, що утворюється в результаті глюкозооксидазної реакції. Такий принцип вимірювання реалізований в ряді спеціалізованих аналізаторів глюкози, як портативного типу, так і в «домашніх глюкометрах». На жаль, використання глюкозооксидазного методу визначення глюкози і деякі технічні моменти процедури вимірювання можуть вплинути на точність визначення параметра в деяких клінічних ситуаціях.

Портативний аналізатор глюкози (Рис.6) "Hemo Cue B – Glucose Analyzer" – основні характеристики і принцип роботи.



Рис.6. Портативний аналізатор глюкози [3]

Аналізатор глюкози «Немо Сие» призначений для кількісного визначення глюкози в цільній крові (капілярній, венозній і артеріальній). Він є портативним приладом, розміри якого приблизно відповідають параметрам стандартного щоденника. «Немо Сие» – аналізатор широкого спектру застосування. Він може бути використаний в скрінінгу, діагностиці та моніторингу діабету, інших гіпер- і гіпоглікемічних станів. Тому, його місце – в госпіталях, в тому числі в експрес-лабораторіях операційних, реанімаційних відділень, поліклініках; він

може бути використаний і в «домашніх умовах». Прилад включає вимірювальний пристрій (власне аналізатор) – компактний фотометр з дисплеєм. Фотометр проводить вимірювання при двох довжинах хвиль: 660 і 840 нм, що дозволяє уникнути вплив мутності середовища.

У приладі реалізований один з найбільш специфічних методів – глюкозодегідрогеназний. Особливості використаного в аналізаторі методу – включення в реакційне середовище мутаторази, – ферменту, що каталізує високо специфічну реакцію перетворення  $\alpha$ -D-глюкози в  $\beta$ -D-глюкозу і діафори, що каталізують реакцію NADH-NAD з утворенням відповідного пофарбованого хромогену [3].

Застосування настільки високо специфічної реакції в методі визначення глюкози дозволяє виключити будь-яку інтерференцію, в тому числі і вплив таких речовин, як білірубін, креатинін, сечовина, сечова кислота та деяких лікарських препаратів (парацетамол, аскорбінова кислота). Більш того, підвищення або зниження величини гематокриту, а також гемоглобіну, не вносять похибок в точність вимірювання глюкози аналізатором. Результати аналізів видаються на дисплей в ммоль / л, в залежності від її концентрації, і з'являються протягом 40-240 секунд.

На відміну від відбивних фотометрів типу «глюкометрів», «Немо Сие» визначає справжню глюкозу цільної крові (плазма і еритроцити), а не розрахунковий показник, заснований на вимірюванні концентрації глюкози тільки в плазмі. Прилад забезпечує високу достовірність результатів завдяки запрограмованій системі контролю якості. Обсяг аналізованого зразка – 5 мкл крові. Діапазон вимірювань – 2-22 ммоль / л (40-400 мг%).

Аналізатор оснащений адаптером і може працювати як від мережі, так і від 1,5 В батарейок, тобто факультативно, що важливо для використання приладу в машинах швидкої допомоги або в польових умовах. Одноразові кювети містять реагентну середу і відкалібровані так, що виключається необхідність перекалібрування приладу при зміні лота блоку кювета. Мікрокювет автоматично втягує необхідний точний обсяг крові, що одночасно

забезпечує безпеку і гігієнічність процедури. Кліматичні умови безперебійної роботи аналізаторів – 14-32 °C.

Методологія випробувань. В якості референтного методу використовували гексокіназний метод визначення глюкози на біохімічному аналізаторі «Cobas Integra» фірми «Roche» (Швейцарія). Для визначення використовували набори «Glucose Hk» фірми «Roche», спеціально використовувані для цього «закритого» аналізатора. Вимірювання глюкози на аналізаторі «Cobas Integra» проводилося в умовах повноцінної системи якості – з використанням калібраторів і контрольних сироваток («нормального» і «патологічного» діапазонів) фірми «Roche» і «BioRad».

Взяття венозної крові для аналізу здійснювали за допомогою вакуумних гелієвих систем (фірма «Sarstedt», Німеччина) з подальшим центрифугуванням для отримання сироватки крові. Вся процедура від збору крові до отримання сироватки не перевищує 45 хвилин. Діапазон вимірювань глюкози без розведення: 0-40 ммоль / л (0-720 мг%). У випробуванні брали участь три аналізатора глюкози «Немо Сус», на яких одночасно проводилось вимірювання рівня глюкози в одному і тому ж зразку. Для дослідження використовувалася цільна (капілярна) кров. Взяття цільної (капілярної) крові проводилося за допомогою стандартних «Немо Сус».

З метою порівняльної оцінки точності вимірювання глюкози на двох аналізаторах – біохімічному аналізаторі «Roche» і аналізаторі глюкози «Немо Сус» досліджували відтворюваність в серії (для обох аналізаторів) і з кожним днем (для аналізатора «Roche»). У зв'язку з цим в двох контрольних сироватках («BioRad») з «нормальним» і «патологічним» рівнем неодноразово ( $n = 20$ ) і послідовно визначали концентрацію глюкози. Аналогічним чином концентрацію глюкози в цих зразках визначали щодня протягом 10 днів. Результати оцінки відтворюваності вимірювання аналіту вказують на дуже високу точність вимірювань глюкози на біохімічному аналізаторі «Cobas Integra» як в серії, так і з кожним днем. Коефіцієнт варіації в діапазоні «нормальних» і «патологічних» величин коливається від 0,4 до 1,6%.

Встановлення аналітичної правильності визначення глюкози на аналізаторі «Немо Сіе» було здійснено шляхом паралельних і порівняльних вимірювань рівня аналіту референтними методами (на відповідних аналізаторах). У цьому випробуванні взяття зразків цільної і венозної крові здійснювали у одного і того ж пацієнта (здорових людей і хворих на діабет), а отримані результати порівнювали і піддавали статистичній обробці методом регресивного аналізу. Такий метод оцінки правильності широко використовується в сучасній лабораторній практиці. Провівши вимірювання рівня аналіту за допомогою аналізатора, в якому використовується референтний метод, не схильний до інтерференції, і одночасно визначаючи рівень аналіту за допомогою апробують методу і аналізатора, можна отримати досить точну оцінку правильності в останніх. Слід звичайно враховувати, що рівень глюкози в сироватці і цільної крові різниться в межах 6-7%. У справжніх випробуваннях ця різниця становила 6,1%.

Таким чином, відтворюваність, точність і правильність результатів, отриманих в ході випробувань, свідчили про високий ступінь правильності, таким чином результати випробувань відображають правильність вимірювань глюкози на аналізаторі «Немо Сіе» і, отже, прилади можна використовувати в лікарняних лабораторіях (центральных і експрес-лабораторіях), тому що одержані за допомогою його результати відповідають високому рівню надійності.

Визначення глюкози на аналізаторі «Немо Сіе» здійснюється за допомогою високо специфічного метода, рівень аналітичної точності і правильності якого відповідає референтним методам вимірювання аналіту, реалізованих на сучасних біохімічних аналізаторах.

Висока вірогідність результатів, зручність у використанні (невеликі розміри, разові кювети, досить широкий діапазон вимірювань) дозволить рекомендувати портативний («переносний») аналізатор глюкози «Немо Сіе» для використання в лікувальних установ різного рівня (клініко-діагностична

лабораторія лікарень і поліклінік, а також в машинах швидкої допомоги і при різних екстремальних ситуаціях, наприклад, в польових умовах).

Три простих кроки

Немає необхідності в спеціально підготовленому медичному персоналі.

Процедура аналізу включає 3 прості кроки:

1. Отримати пробу крові.
2. Заповнити кювет. Кювет миттєво заповнюється кров'ю під дією капілярних сил, як тільки ви підносите кінчик кювету до середини краплі крові.
3. Помістити заповнений кювет в утримувач і привести його в стан виміру. Результат з'явиться на дисплеї через кілька хвилин і буде повністю відповідати лабораторній точності [3].

### 1.3. Висновки до розділу та постановка завдання

1. На сьогоднішній день існує велика кількість можливих варіацій реалізації сенсора, все залежить від поставленої для нього задачі: буде він збирати і фіксувати чи обробляти і розподіляти інформацію про стани фізичних систем. Зупинимось на електричних сенсорах в яких за рахунок зміни концентрації аналіту змінюються електрофізичні параметри і за рахунок величини цієї зміни і реєструється потрібна нам речовина.

2. Селективність сенсора буде залежати від морфології отриманих структур, важко задовольнити вимоги для всіх аналітів за допомогою однієї конструкції сенсора, оскільки хімічний склад досліджуваних речовин сильно відрізняється.

3. За літературними даними встановлено, що пористий кремній з наноструктурованим чутливим шаром срібла, що характеризується вигідним поєднанням фізичних та хімічних властивостей, відповідає вимогам, які висуваються до чутливого елемента сенсорів для реєстрації перекису водню, і створення сенсорів глюкози на основі сенсорів перекису водню.

Виходячи з наведених висновків метою роботи є розроблення та дослідження чутливості сенсора на основі пористого кремнію з наноструктурованим чутливим шаром срібла. Реалізація поставленої мети потребує вирішення наступних задач:

- Аналіз впливу морфології структури на селективність до певних речовин.
- Встановити залежність чутливості до шару срібла речовин аналітів.
- Експериментально дослідити та встановити закономірності впливу параметрів процесу формування наноструктурного чутливого шару на селективність отриманих зразків.



## РОЗДІЛ 2. ПОРИСТИЙ КРЕМНІЙ ЯК ОСНОВА СЕНСОРА

Вперше пористий кремній був отриманий в середині 1950-х років А. Уліром в ході дослідження процесів анодної електрохімічної обробки пластин монокристалічного кремнію в електролітах на основі водних розчинів плавикової кислоти. Було виявлено, що при певних режимах обробки кремнієвих пластин замість очікуваного електрополірування на їх поверхні утворюються кольорові плівки. Однак тривалий час плівки пористого кремнію не вивчалися.

В даний час з'явилася можливість виготовлення на основі шарів пористого кремнію світловипромінюючих структур, фотоелектричних перетворювачів сонячної енергії, хімічних датчиків та інших напівпровідникових приладів. Основною перешкодою для широкого застосування пористого кремнію у виробництві напівпровідникових приладів є нестабільність його люмінесцентних та електрофізичних характеристик. В той же час пористий кремній має низку унікальних властивостей, що робить цей матеріал перспективним для застосування.

### 2.1. Технології виготовлення пористого кремнію

В даний час відомі два способи отримання шарів пористого кремнію (ПК) на поверхні кремнієвих пластин – хімічне травлення без впливу зовнішнього електричного поля і анодне електрохімічне травлення кремнієвої пластини в зовнішньому електричному полі. Більшість дослідників використовують другий метод. Один з варіантів конструкції електрохімічної комірки для отримання шарів ПК показаний на Рис.7.

В якості анода служить кремнієва пластина, яка поміщається в електрохімічну комірку. Основою електроліту є плавикова кислота (HF) з

різними органічними добавками, які добре змочують поверхню кремнію (частіше використовують етанол  $C_2H_5OH$ ). В якості катода використовується електрод, матеріал якого не взаємодіє з плавиковою кислотою (наприклад, платина або спектрально чистий графіт). Електрохімічну комірку виготовляють з матеріалів, стійких до дії  $HF$ , наприклад, із фторопласта.

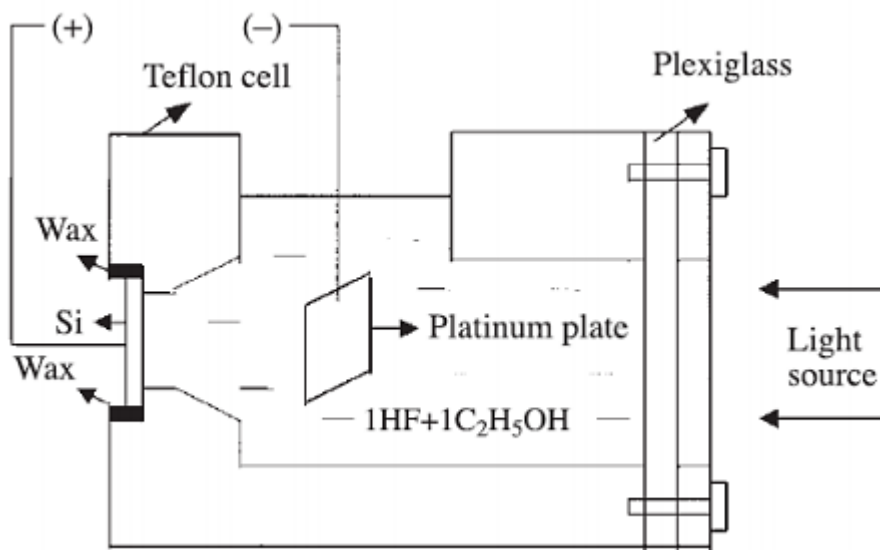


Рис.7. Конструкція електрохімічної комірки для отримання ПК[11]

Якщо зростання шарів ПК проводиться при освітленні поверхні кремнієвої підкладки, то в корпусі електрохімічної комірки монтується прозоре вікно з матеріалу, стійкого до дії  $HF$ . Є повідомлення про використання для отримання ПК методу Унно-Імаї, в якому кремнієва пластина встановлюється між двома платиновими електродами. Схема подібної електрохімічної комірки показана на Рис.8.

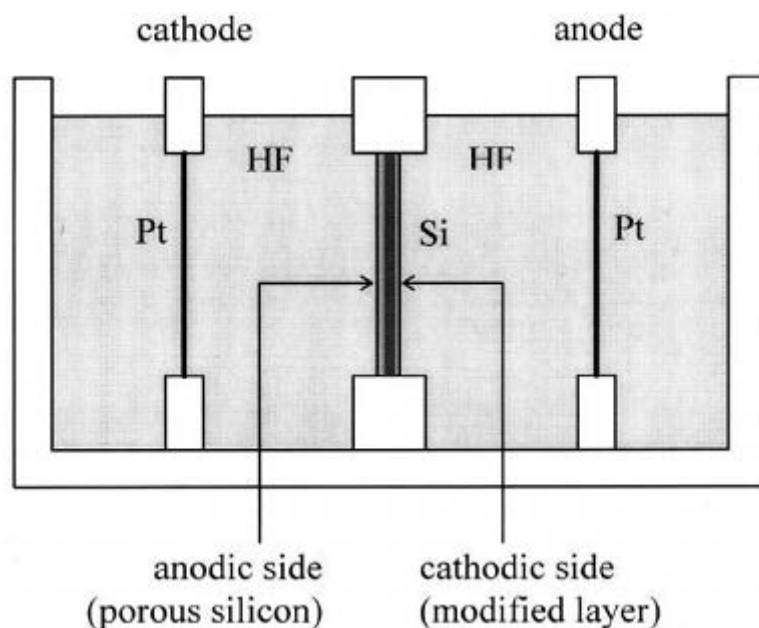


Рис.8. Схема електрохімічної комірки Унно-Імаї[11]

Основою електрохімічної комірки, представленої на Рис.8, є фторопластова ванна, що містить два незалежних об'єми електроліту, в кожному з яких знаходиться платиновий електрод. При подачі напруги на платинові електроди на анодній стороні кремнієвої пластини формується шар ПК. Відзначають, що на катодній стороні кремнієвої пластини, зверненої до платинового катода, при певних умовах відбуваються зміни поверхневого шару. Дослідження кристалічної структури модифікованого шару кремнію на катодній стороні пластини, проведене на рентгенівському дифрактометрі, показало, що на ній реєструються тільки рефлекси кремнію, відповідні орієнтації (111). Отже, зазначений шар має кремнієву монокристалічну основу. Вивчення хімічного складу цього шару методами електронної- оже- і мас-спектрометрії показало, що розподіл кремнію є постійним по всій товщині катодного шару і не змінюється при переході його вглиб кремнієвої підкладки. Катодний шар збагачений киснем і вуглецем, які однорідно розподілені по товщині. В обсязі досліджуваного шару виявлено великий вміст атомів платини і родію, концентрація яких незначно зменшується від поверхні вглиб шару. В той же час на анодній стороні пластини домішки зазначених металів відсутні.

Встановлено, що товщина плівки пористого кремнію практично лінійно залежить від часу травлення і може змінюватися від часток до сотень мікрометрів. Структура пористого шару визначається щільністю струму, концентрацією HF в електроліті і характером легування кремнієвої підкладки. Так, наприклад, для кремнію з електронним типом провідності ( $n$ -Si) або сильно легованого діркового кремнію ( $p^+ - Si$ ) пори мають вигляд перпендикулярних поверхні каналів діаметром в десятки нанометрів з більш дрібними бічними відгалуженнями. Для зразків слабо легованого діркового кремнію ( $p$ -Si) або при освітленні  $n$ -Si формується структура у вигляді губки або корала (Рис.9). Розміри пор і не протравлених ділянок при цьому дуже малі і складають всього кілька нанометрів.

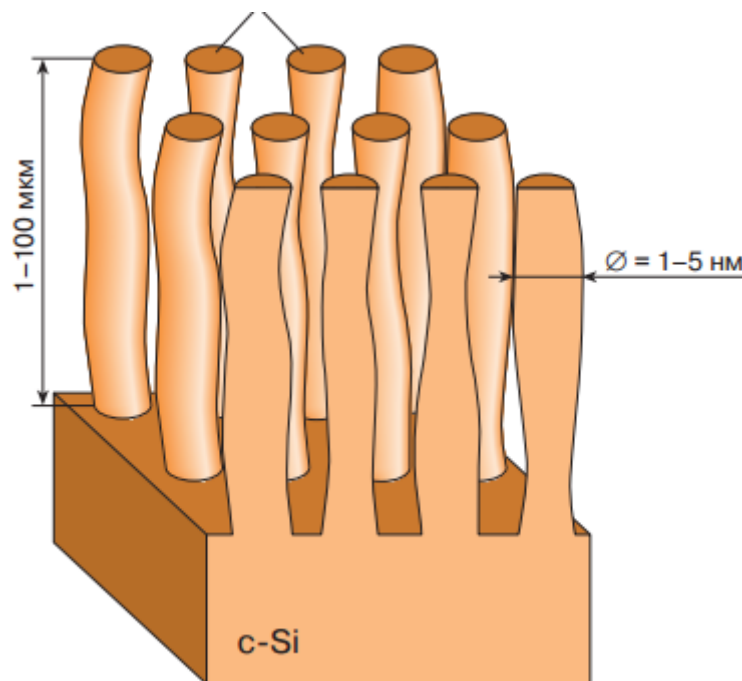


Рис.9. Губковидна структура пористого Si[13]

Метод хімічного травлення без впливу зовнішнього електричного поля для отримання шарів ПК має деякі відмінності: при цьому до складу травнику поряд з плавиковою кислотою вводиться сильний окиснювач, наприклад,  $KNO_2$ ,  $HNO_3$ . Процеси, які відбуваються на поверхні кремнієвої пластини, схожі з процесами при електрохімічному травленні. Однак доокиснення іонів

$\text{Si}^{2+}$  до  $\text{Si}^{4+}$  здійснюється не іонами водню, а більш сильними окиснювачами і водень на поверхні кремнієвої пластини не виділяється. Метод хімічного травлення використовували для отримання шарів ПК на кремнієвих пластинах р-типу з питомим опором 1 Ом·см і кристалографічної орієнтацією (100). В якості травника використали розчин на основі HF і  $\text{HNO}_3$ . Поверхні шарів пористого кремнію досліджувалися методом скануючої тунельної мікроскопії. На СТМ-зображенні (Рис.10) чітко видно пагорби нанометрових розмірів, висота яких істотно менше висоти мікрорельєфу вихідних пластин кремнію. Ці пагорби відповідають кремнієвим нанокристалітам, а поглиблення між ними – виходу на поверхню вузьких нанометрових пор.

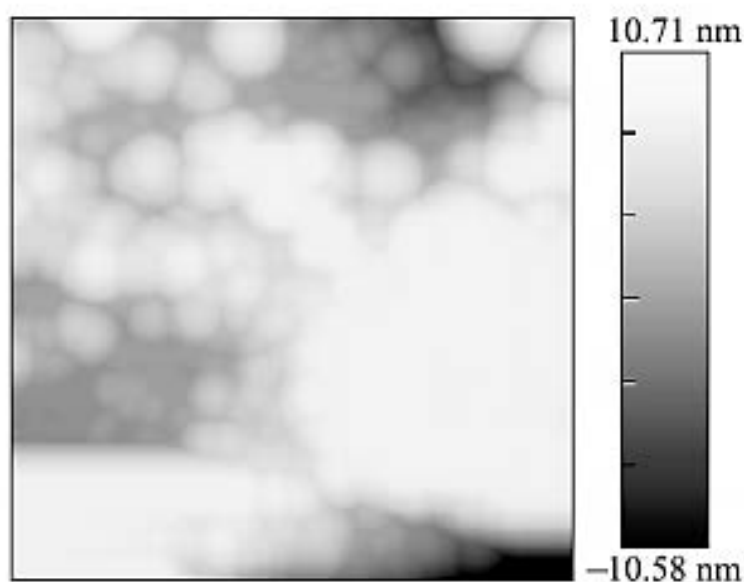


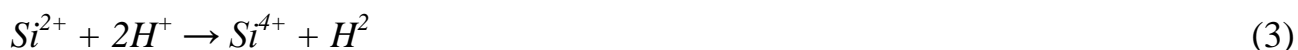
Рис.10. СТМ-зображення поверхні ПК[10]

Якщо вдаватися в електрохімічні процеси системи Si – водний розчин HF, то стане зрозумілим термодинамічна можливість утворення оксидної фази на поверхні кремнію в розчинах HF. А додавання HCl до складу електроліту дозволяє стабілізувати фотолюмінесценцію пористого кремнію за рахунок кисневої пасивації його поверхні. Електрохімічне і хімічне окислення кремнію майже аналогічне і в обох випадках протікає в дві стадії:

1) перенесення заряду через між фазну межу кремній/розчин протікає зі споживанням дірок  $2h^+$ , при цьому утворюються нестійкі іони  $Si^{2+}$ :



2) окислення іонів  $Si^{2+}$  іонами водню:



Також нестійкі іони  $Si^{2+}$  можуть брати участь в реакції диспропорціонування:



в результаті якої утворюється вторинний атомарний кремній в кількості, що дорівнює половині атомів кремнію в даній реакції. Друга половина атомів кремнію реагує з іонами  $F^-$ , утворюючи іонні комплекси  $[SiF_6]^{2-}$  і в такому вигляді переходить в розчин. Реакції (3) і (4) протікають паралельно.

При анодному електрохімічному окисненні кремнію спочатку відбувається ізотропне розчинення кремнію відповідно до реакції (2) і накопичення іонів  $Si^{2+}$ . На цій стадії ПК не утворюється. Іони  $Si^{2+}$  можуть адсорбуватися на поверхні кремнію, а також дифундувати в розчин у вигляді комплексних іонів  $[SiF_4]^{2-}$  і адсорбуватися на деякій відстані від місця їх утворення. Потім починається реакції (3) та (4). Реакція диспропорціонування (4) протікає на поверхні кремнію, так як завдяки наявності вільних носіїв в твердій фазі можливий прямий обмін зарядами між частинками, розташованими на відстані один від одного. Вторинні атоми кремнію, що виникають по реакції (4), також спочатку адсорбуються на поверхні кремнію.

Таким чином, на поверхні кремнію утворюються початкові островці росту. Концентрація вторинних атомів кремнію, адсорбованих на поверхні підкладки, близька або перевищує поверхневу концентрацію атомів кремнію вихідної підкладки. При цьому вторинні атоми кремнію не мають можливості добудовувати кристалічну решітку вихідного кремнію і хаотично розташовуються по поверхні підкладки. Можливо також утворення агрегатів, що складаються з декількох атомів вторинного кремнію. Утворені на поверхні

кремнієвої підкладки структури росту можуть розчинятися у відповідності з реакцією (1), проте в результаті квантово-розмірних ефектів їх електричний опір може виявитися значно вище опору вихідного кремнію, що збільшить стійкість структур росту до розчинення. Так на поверхні кремнієвої підкладки виникають поверхневі нанокристаліти [11].

Надалі кремній розчиняється переважно в проміжках між нанокристалітами, починається утворення і поглиблення пор. Одночасно з утворенням пор триває наростання вторинного кремнію на всій поверхні ПК, в тому числі і на стінках пор. Високий питомий опір вторинного кремнію забезпечує підвищену стійкість стінок пор до розчинення і сприяє зростанню великих пор вглиб підкладки. Вторинний кремній осідає на стінках пор також у вигляді окремих розрізнених агрегатів, в результаті чого утворюються дрібні бічні відгалуження пор. Освітлення кремнієвої підкладки підсилює внесок реакції диспропорціонування (4) в отриманні ПК. На підкладках *n*-типу провідності ПК практично завжди отримують при освітленні, оскільки світло забезпечує достатню концентрацію дірок на межі кремнію з електролітом.

Після формування шару ПК на підкладці методом електрохімічного анодного травлення на поверхні міститься значна кількість центрів безвипромінювальної рекомбінації, що не пасивовані воднем і киснем, який знаходиться в електроліті. У той же час концентрація водню в порах досить велика. Коли з поверхні видаляють залишки електроліту, починається пасивація ПК киснем з повітря, при цьому нанокристаліти будуть оточені аморфним шаром. Нестабільність і деградація фотолюмінесценції визначаються головним чином створенням на поверхні нанокристалітів центрів безвипромінювальної рекомбінації.

Дослідження ІЧ-спектрів пропускання показують, що поверхня свіже виготовлених зразків пористого кремнію пасивована воднем, а в окисленому ПК переважають зв'язки *Si-O*, тобто при тривалій витримці на повітрі або після проведення термічного відпалу ПК втрачає адсорбований водень.

На кінетику реакції (4) впливають параметри вихідного кремнію: концентрація і рухливість основних і неосновних носіїв заряду, швидкість поверхневої рекомбінації. Освітлення збільшує концентрацію неосновних носіїв заряду. При цьому підвищується інтенсивність реакції (4) і знижується інтенсивність реакції (3), що сприяє утворенню на поверхні ПК нанокристалічного шару з інтенсивною фотолюмінесценцією.

При отриманні ПК методом електрохімічного окислення на підкладках *p*-типу провідності освітлення практично не впливає на напругу і струм в електролітичній окомірці, проте істотно впливає на структуру. Пористий кремній, отриманий при висвітленні підкладки світліший та його поверхня більш рихла, і він володіє інтенсивною фотолюмінесценцією. Освітлення кремнієвої підкладки при електрохімічному травленні прискорює хімічний процес взаємодії електроліту з шаром ПК, що утворюється. Пористість шару помітно зростає зі збільшенням інтенсивності освітлення. Причому спектральний склад випромінювання істотно не впливає на пористість.

Однією з найважливіших характеристик ПК є пористість. Для її визначення часто використовується окислювально-гравіметричний метод. Існують інші методи, наприклад, оптико-акустичний імерсійний метод не руйнуючої діагностики, заснований на лазерному збудженні широкосмугових акустичних імпульсів і їх реєстрації з високим часовим відкликом після проходження через досліджуваний зразок. Цей метод використовується для визначення пористості і товщини шару ПК, причому пористість може бути виміряна локально. Метод забезпечує вимір пористості з похибкою не гірше 5% [11].



## 2.2. Властивості пористого кремнію

Вперше пористий  $Si$  створили в 1956 р. шляхом анодного (електрохімічного) травлення пластин кристалічного кремнію у водно-спиртовому розчині плавикової кислоти. Як виявилось, під час цього процесу об'ємний кристалічний кремній може перетворюватися на кремнієві стовпчики, дротики чи нанокристаліти, які з'єднані водневими зв'язками та дуже легко оксидуються у звичайній атмосфері. Діаметр пор кремнієвого скелету, що залишається, залежить від рівня легування кремнієвої підкладки, режимів травлення та умов освітлення зразка протягом травлення. Розрізняють мікропористий (діаметр пор менше 4 нм), мезопористий (4 – 50 нм) і макропористий  $Si$  (більше 50 нм). Пористий  $Si$  має напівпровідникові властивості, характеризується дуже маленькою концентрацією вільних носіїв і високим питомим електричним опором порядку  $10^6 - 10^8$  Ом·см. Ширина забороненої зони, яка визначається за вимірами краю оптичного поглинання, зростає з 1,4 до 3,0 еВ зі зменшенням діаметра нанокристалітів. Для матеріалу з розміром кристалітів більше 5 нм значення ширини забороненої зони наближається до відповідної величини монокристалічного кремнію. Електронна та діркова рухливість дуже мала й змінюється в межах  $1,0 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с} - 4,0 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$  для напівпровідника з різними розмірами кремнієвих нанокристалітів [12].

На даний час доведено, що в околах пір утворюються області, збіднені носіями заряду. Існує варіант систематизації електрофізичних властивостей ПК в залежності від характеру розподілу збіднених областей, відповідно до якого можна виділити чотири групи ПК:

- 1) ПК зі слабо вираженими або відсутніми збідненими областями. Такий ПК має пористість 8–27% і виготовляється на сильно легованих сурмою кремнієвих підкладках. Його питомий опір перевищує питомий опір підкладки в 1,2–1,7 рази;
- 2) ПК з великими (діаметром  $\sim 1$  мкм) і розташованими на далекій відстані один від одного (3–10 мкм) порами. При цьому збіднені області навколо

пор не перекриваються. Пористість ПК становить 5–10%. Його отримують на кремнієвих підкладках, легованих фосфором, з питомим опором  $4,5 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ . Питомий опір підкладки перевищує питомий опір вихідного кремнію в 1,6–15 разів. Провідність визначається переносом носіїв заряду по низькоомним не збідненим ділянкам кремнієвої матриці;

- 3) ПК з сильно розвиненою мережею дрібних пор і відносно невисоким (40–50%) показником пористості. Збіднені області сусідніх пор за рахунок малої відстані між стінками пор перекриваються, і весь монокристалічний острів складається з областей з різним ступенем збіднення, в граничному випадку – з кремнію з власною провідністю. Питомий опір складає  $\sim 106 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ . Провідність визначається дрейфом носіїв заряду по високоомній кремнієвій матриці і може супроводжуватися кулонівським відштовхуванням від заряджених стінок пор. Провідність має активаційний характер з різною енергією активації – 0,65–0,75 еВ в інтервалі температур 300–500 К. При визначенні типу провідності методом термо-ЕРС часто проявляється ефективний електронний тип провідності, характерний для власних напівпровідників з більш високою в порівнянні з дірками рухливістю електронів;
- 4) ПК з високою (понад 50%) пористістю. Являє собою сукупність кремнієвих нанокристалітів різних розмірів, що знаходяться в пористій матриці складного хімічного складу. При розмірах кристалітів менше 4 нм починають виникати квантово-розмірні ефекти, що призводять до квантування енергетичного спектра носіїв, збільшення ширини забороненої зони до 1,8–2,9 еВ і до зменшення діелектричної проникності. Носії заряду локалізовані, що призводить до аномально високого –  $10^{11} \text{ Ом}\cdot\text{см}$  – питомого опору. Провідність в області кімнатних температур має активаційний характер, енергія активації зростає в міру збільшення пористості з 40 до 80% відповідно від 0,3 до 1,01 еВ [13].

Для вимірювання провідності на поверхню ПК були напилені алюмінієві контакти в двох різних конфігураціях: паралельно кристалографічної осі (1 1 0) і перпендикулярно їй (паралельно осі (0 0 1)). Відстань між контактами становила 0,1 мм. Для стабілізації електричних характеристик ПК проводився відпал зразків у вакуумі ( $P = 10^{-3}$  Па) при температурі 135 °С протягом години. Потім вимірювалися темнова провідність і фотопровідність.

Проведені виміри показали, що при кімнатній температурі темнова провідність ПК експоненційно залежить від  $U^{1/2}$  (де  $U$  – прикладена напруга). Така залежність характерна для механізму Пула-Френкеля. Ефект Пула-Френкеля полягає в зростанні ймовірності теплової іонізації кулонівських центрів в твердих тілах під впливом зовнішнього електричного поля. В досліджених зразках під дією електричного поля можливі збільшення значень теплової іонізації атомів домішки, а також зменшення флуктуації потенційних бар'єрів на кордонах нанокристалітів. Останній фактор може привести до збільшення теплової емісії носіїв заряду через потенційні бар'єри на кордонах нанокристалітів. Поздовжня провідність ПК, яка вимірювалась вздовж напрямку (1 1 0), істотно вища, ніж поперечна, яка вимірювалась вздовж напрямку (0 0 1).

Енергія активації температурної залежності провідності зразків ПК визначається положенням рівня Фермі відносно верхньої границі валентної зони і висотою потенційних бар'єрів на кордонах нанокристалітів, що визначають активаційну залежність рухливості носіїв заряду. Оскільки внаслідок суттєвої анізотропії форми кремнієвих нанокристалітів довжина перколяційного шляху (що складається з нанокристалітів) в напрямку (1 1 0) менша, ніж в напрямку (0 0 1), середня висота потенційних бар'єрів в напрямку (1 1 0) також буде менше, ніж в напрямку (0 0 1). В результаті поздовжня провідність ПК вища, а її енергія активації менша в порівнянні з поперечною провідністю.

Поздовжня фотопровідність, яка вимірювалась вздовж напрямку (1 1 0), була вища, ніж поперечна, яка вимірювалась вздовж напрямку (0 0 1). При

цьому відносне розходження між значеннями поздовжньої і поперечної фотопровідності, також як і між поздовжньої і поперечної темнотної провідності, зменшується з підвищенням температури. Оскільки при освітленні зразка збільшується концентрація вільних носіїв заряду і внаслідок цього за рахунок екранування зменшується висота потенційних бар'єрів на кордонах нанокристалітів, різниця між поздовжньою і поперечною фотопровідністю менша, ніж між поздовжньою і поперечною провідністю [14].

Як уже неодноразово зазначалося, ПК володіє досить ефективною фотолюмінесценцією (ФЛ), яка при кімнатній температурі проявляється у вигляді однорідного червоно-оранжевого світіння. При цьому спектр ФЛ являє собою широку смугу з максимумом в області довжин хвиль 650-660 нм. Енергія максимуму і ширина смуги ФЛ залежать від багатьох факторів.

На Рис. 11 представлений типовий спектр стаціонарної ФЛ ПК (крива 1), виміряний при температурі 300 К. Досліджуваний ПК був виготовлений методом електрохімічного анодного окиснення на підкладці *p*-типу ( $\rho = 2$  Ом·см). Для збудження ФЛ використовувався азотний лазер з довжиною хвилі 337,1 нм. Стаціонарний спектр ФЛ являє собою смугу з максимумом на довжині хвилі 670 нм. З ростом часу затримки моменту реєстрації щодо максимуму лазерного імпульсу  $t_d$  від 0 до 45 мкс максимум дозволених в часі спектрів ФЛ зсувається в довгохвильову область, розташовуючись в інтервалі довжин хвиль 650 – 700 нм. Спад інтенсивності ФЛ в часі може бути описаний набором експонент  $[\exp(-t / \tau)]$ , де  $\tau$  - характерний час спаду ФЛ [15].

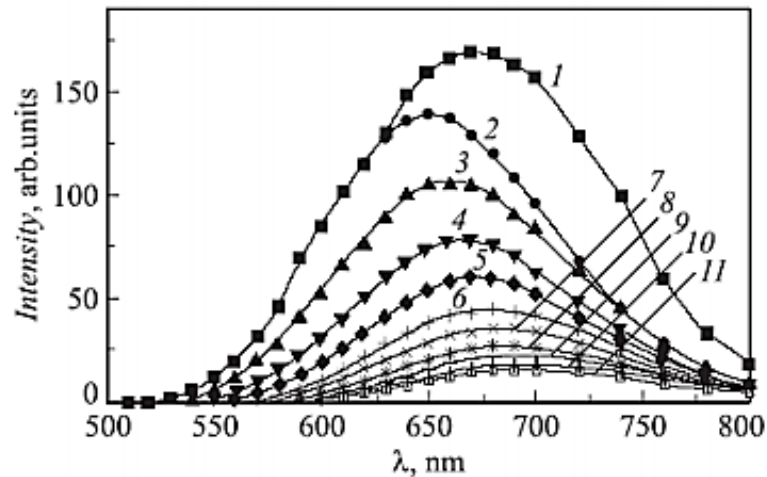


Рис.11. Стаціонарний (1) і дозволени в часі (2 - 11) спектри ФЛ в шарі ПК при різному часі затримки моменту реєстрації щодо максимуму лазерного імпульсу  $t_d$ , мкс: 0 (2), 5 (3), 10 (4), 15 (5), 20 (6), 25 (7), 30 (8), 35 (9), 40 (10), 45 (11) мкс[16]

Пояснюють отриману динаміку зміни часово-дозволених спектрів ФЛ в мікросекундному діапазоні квантово-розмірним ефектом в системі нанокристалітів різних розмірів, а також впливом локалізованих станів у забороненій зоні ПК. Особливості ФЛ ПК можуть бути пояснені з точки зору захоплення носіїв заряду на локалізовані стани в забороненій зоні ПК, а також заглиблення пакета носіїв заряду в «хвостах» дозволених зон. В результаті заглиблення пакета носіїв заряду, захоплених на локалізованих станах, з плином часу відбувається поступове зменшення енергії квантів випромінювання ФЛ і, таким чином, дозволени в часі спектри зсуваються в довгохвильову область. При цьому характерний час спаду ФЛ зростає. Саме таку картину ілюструє рис.10. Причиною виникнення локалізованих станів вважають неупорядкованість структури і наявність зв'язків Si-O на поверхні кристалітів [17].

### 2.3. Датчики на пористому кремнії

Пористий Si розглядається як перспективний матеріал для газових сенсорів завдяки деяким своїм особливостям. На відміну від звичайних напівпровідників, пористий Si поєднує в собі унікальну комбінацію кристалічної структури та гігантської зовнішньої поверхні, що може значно підсилити ефекти адсорбції. Крім того, поверхня пористого Si активна щодо хімічних реакцій, що дозволяє змінювати хімічний склад при поверхневої області за рахунок різноманітних обробок: в органічних розчинах, термічним відпалом, УФ освітленням тощо. Може використовувати широкий спектр реєстраційних методик для детектування адсорбції хімічних сполук. Незважаючи на очевидні переваги цього матеріалу (люмінесценція, електричний опір, ємність шарів пористого Si дуже чутливі до адсорбції різних газів) на сьогодні існують деякі невирішені питання [8].

Вже були виготовлені сенсорні структури спроможні одночасно слідкувати за змінами електричних та оптичних властивостей газового сенсора. Датчик на основі пористого кремнію було створено електрохімічним травленням (Рис. 12).

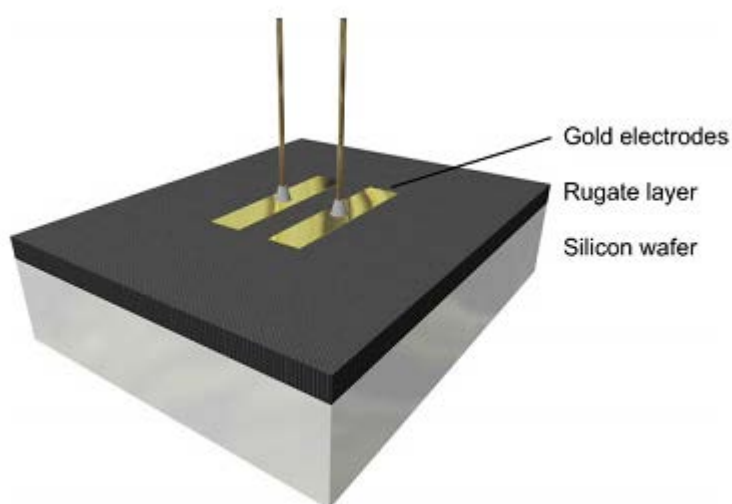


Рис.12. Схематична модель дизайну сенсора[7]

Така структура дозволяє отримувати швидку відповідь при впливі навколишнього середовища. Крім того сенсор має підвищений рівень селективності між газами, що завжди було слабкою ланкою газових датчиків. Деякі матеріали мають великі питомі поверхні наприклад: цеоліти, різні полімерні мембрани, вуглецеві нанотрубки, а також  $\text{TiO}_2$  нанотрубки. Саме ці матеріали можуть бути використані в якості потенційних кандидатів для майбутніх платформ зондування газу. Пористий кремній є одним з найцікавіших таких матеріалів, головним чином за простоту у виготовленні та сумісність з існуючими технологіями. Крім того морфологія пористої структури може бути легко змінена шляхом регулювання параметрів виготовлення.

Газова детекція пористого кремнію проявляється у зміні оптичних або електричних властивостей датчика під впливом речовин з навколишнього середовища. Незважаючи на те, що сенсори на пористому кремнії показують хороші результати з точки зору чутливості, проте селективність ще не вивчена до кінця. Попередні дослідження вказують на те, що покращенню селективності сприяє моніторинг декількох параметрів: коефіцієнту відбиття, ємності та люмінесценції.

Розглянемо модель створення такого датчика. Пористість забезпечимо шляхом анодування бору легованої  $p^+$  типом Si пластини. Синусоїдальний профіль травлення з періодом у 20 с. модулювався відповідними значеннями струму –  $10\text{--}100\text{ мА/см}^2$ , в той час як інші параметри травлення підтримувалися постійними. Це призводить до того, що червона межа пористої структури розташована в ІЧ діапазоні. Після анодування зразки висушуються у вакуумній печі годину. Два різні методи для фіксації водню на поверхні пористого кремнію були застосовані. Перший набір зразків зазнав термічної карбонізації при неперервному потоці азоту та ацетилену, завдяки цьому поверхня стає хімічно стабільною та гідрофобною. Другий набір зразків придали карбонізації при  $700^\circ\text{C}$ , а потік ацетилену зупиняють за 30 с. до початку термообробки. Таким чином поверхня стає гідрофільною.

Паралельні золоті електроди товщиною приблизно в 20 нм. наносилися плазмовим напиленням. Мідні дроти були приєднані до електродів з провідної епоксидної смоли. Це дало можливість слідкувати за змінами електричних властивостей шару пористого кремнію. Схематичне представлення сенсорної структури показано на рис.11. Таким чином були виготовлені два типи датчиків з різними гігроскопічними властивостями [7].

### Визначення характеристик датчиків

Для того щоб оцінити діапазон пористості, шари пористого кремнію травилися з постійним значенням щільності струму  $10 - 100 \text{ мА/см}^2$ , а пористість була визначена гравіметричним вимірюванням. Малі струми створюють пористість в 43%, в той час як вищі струми призводять до пористості в околі 83%. Завдяки термічній стабілізації та розподіленню порам по поверхні були проведені вимірювання сорбції азоту. Були створені тонкі плівки пористої структури. Від підкладки плівки відділяли різким збільшенням струму травлення в кінці процесу анодування. Висушені плівки зазнали карбонізації при  $500^\circ\text{C} - 700^\circ\text{C}$ . Розподіл пор розраховували за десорбційними кривими. Чітке червоне зміщення спектрів відбиття спостерігалось як для гідрофобного так і для гідрофільного датчиків, коли на них потрапляв етанол. Крім того червоне зміщення залежало від концентрації парів. Відмінності в оптичній чутливості двох датчиків були в межах похибки, тобто реакції були практично ідентичними. Хоча гідрофільний датчик виявився більш чутливим, що можна помітити на спектрах відбиття при впливі диметилформаміду (Рис.13).



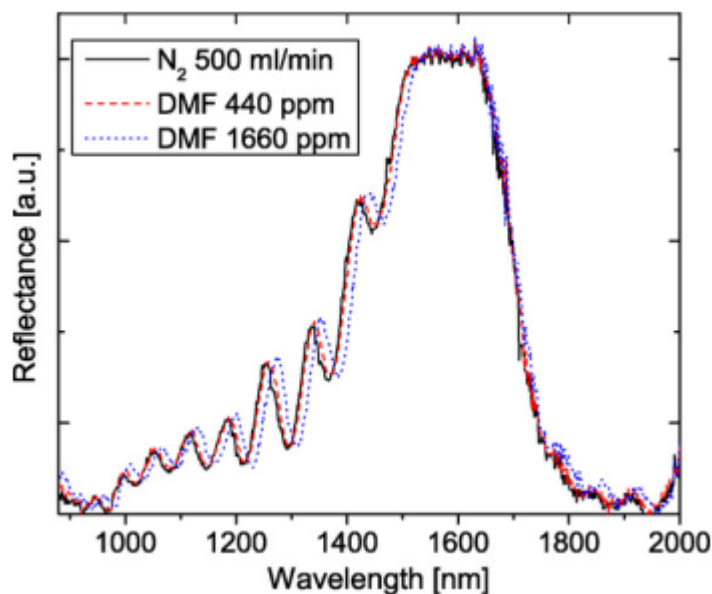


Рис.13. Спектри відбивання гідрофобного датчика[7]

Гідрофобний датчик не виявив оптичного відгуку зі зміною відносної вологості, як очікувалось. Також несподіваним виявилось, що оптичний відгук гідрофільного датчику був незначним аж до значень відносної вологості в 60%. Однак при високій відносній вологості значення гідрофільного сенсору стають виразними і може спостерігатись помітне червоне зміщення. Низький відгук при недостатній вологості пояснюється розширенням пор, що було спричинене відпалом при температурній обробці поверхні 700°C. Низька температура обробки 500°C не призводить до значного збільшення діаметра пор, а на 700°C відпал починає впливати на морфологію структури і стає очевидною різниця в їх діаметрах.

Було показано, що гідрофільний датчик продемонстрував електричний відгук по відношенню до всіх трьох газів адсорбентів. Значення ємності гідрофобного датчика реагують на зміни концентрації диметилформаміду та парів етанолу. Але гідрофобний датчик не виявив чутливості до змін рівня вологості. Індивідуальна відповідь на адсорбенти газів доводить високу селективність датчика. А зменшення розмірів пор посилить оптичну чутливість збільшивши ефект гістерезису.

На відміну від оптичних характеристик, електричний відгук датчика значно погіршується через нерівність поверхні. Таким чином маємо конструкцію датчика, який володіє вищим рівнем селективності.

Досліджені два типи датчиків з різними гігроскопічними властивостями. Перша детекція газів була швидкою, але для великих концентрацій довелося балансувати сигнал кілька хвилин. Чутливість та селективність може бути покращена за рахунок вдосконалення електричного відгуку датчика. Перевага цієї конструкції сенсора над масивом оптимізованих датчиків полягає у зменшеному розмірі чутливого елемента, що є вигідним для використання у промисловості [7].

#### 2.4. Наноструктурований пористий кремній

Наноструктурований пористий кремній отримують в результаті самоорганізованого процесу анодного травлення монокристалічного кремнію в фторидних електролітах, що приводить до проростання в кристал масиву рівномірно розподілених нанорозмірних пор. Незважаючи на фрагментарне збереженням в пористих кристалах дальнього порядку, властивого монокристалом, фізичні і хімічні властивості кремнію зазнають в них значних змін, які зростають із підвищенням ступеня пористості матеріалу. Поряд з квантово-розмірними ефектами, що поширюються від близько розташованих один до одного поверхонь на весь об'єм скелетної структури. Іншими словами, внесок вільної поверхневої енергії в вільну енергію пористого кремнію в цілому виявляється досить великий, щоб помітно підвищити його хімічний потенціал. В результаті різко зростає хімічна активність пористого кремнію в окисно-відновних реакціях. На відміну від об'ємного кремнію, пористий кремній може піддаватися поступовому гідролізу при кімнатних температурах вже в слаболужних середовищах (таких, як кров з  $\text{pH} \sim 7,4$ ), що робить можливим його біодеградацію в живих організмах.

Певний науковий і практичний інтерес представляє собою модифікація шарів ПК шляхом введення в них різних домішок, зокрема домішок металів. Найбільш простим способом легування шарів ПК металами є їх обробка в розчинах, що містять іони легуючого металу. Відомо, що іони металів, що мають більш позитивний електрохімічний (стандартний) потенціал, ніж кремній, осідаючи на поверхні моно- або нанокремнію, нейтралізуються шляхом відбору електронів від поверхневих атомів кремнію і є зародками зростання на них острівців (нанокристалів) металу. В результаті окислювально-відновного процесу плівка ПК після легування її металом з позитивним стандартним потенціалом містить більш окислені нанокристали кремнію, а також нанокристали металу.

Модифікована металом плівка ПК може бути цікава для різних практичних її застосувань. По-перше, вона може бути використана при створенні ефективних електролюмінесцентних приладів, так як введення нанокристалів металу покращує проходження струму через плівку ПК, крім того, випромінювати світло можуть не тільки нанокристали кремнію, а й нанокристали металу. Світіння і емісію електронів з "двовимірних" острівкових плівок металу, напилених у вакуумі на діелектричні підкладки, спостерігали при введенні в них різними способами електричної потужності. При легуванні плівок ПК металами їх нанокристали розміщені в "тривимірному" просторі, тому можна очікувати більш ефективної емісії електронів і світіння з одиниці поверхні плівки ПК, що містить нанокристали кремнію і металу. По-друге, плівка ПК внаслідок великої загальної площі має специфічні каталітичні властивості нанокристалів кремнію і металу та може ефективно використовуватися в гетерогенному каталізі і при створенні різного виду сенсорів шляхом підбору певного металу і режиму легування їм плівки ПК.

Досліджені електронні та випромінювальні властивості плівок ПК, отриманих анодним травленням, після їх легування золотом з розчинів з концентраціями іонів  $10^{-4}$  і  $10^{-3}$  М. Шари ПК товщиною 1-5 мкм виготовлялися на хімічно-механічно полірованій поверхні (100) p-Si (кремній КДБ, 10 Ом · см)

шляхом анодизації зразків в розчині  $\text{HF} : \text{H}_2\text{O} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1 : 1 : 2$  при щільності струму  $8 - 20 \text{ mA} / \text{cm}^2$  протягом  $10 - 20$  хв. Попередньо на тильну сторону зразків наносився контакт з алюмінію, який перед анодизацією покривався лаком, а зразки короткочасно оброблялися в  $\text{HF}$  і промивалися в дистильованій воді.

Досліджувалися контрольні нелеговані зразки кремнію з шаром ПК, а також зразки після їх легування золотом протягом 1 год. з водних розчинів  $\text{AuCl}_3$  з концентраціями  $10^{-4}$  і  $10^{-3} \text{ M}$ . Безпосередньо перед легуванням зразки оброблялися протягом 1 хв. в  $0,5\%$  водному розчині  $\text{HF}$  для видалення оксиду на шарі ПК [6].

На нелегованих і легованих золотом зразках досліджувалися при кімнатній температурі спектри фотолюмінесценції (ФЛ), температурні залежності конденсаторної фото-ЕРС, що виникає при освітленні зразка з боку ПК імпульсами білого і червоного світла, а також після напилення в вакуумі на ПК шару напівпрозорого золота вольт-амперні характеристики структур  $\text{Au} - \text{ПК} / \text{p-Si} - \text{Al}$  і  $\text{Au} - \text{ПК}(\text{Au}) / \text{p-Si} - \text{Al}$  і їх електролюмінесценція (ЕЛ) при прикладенні імпульсного напруги.

Збудження ФЛ здійснювали випромінюванням азотного лазера ( $\lambda = 337 \text{ нм}$ ,  $\tau = 8 \text{ нс}$ ,  $P_{\text{imp}} \approx 2 \text{ кВт}$ ). Стробоскопічну реєстрацію сигналу ФЛ проводили в режимі рахунку фотонів. Тривалість вимірювання, в якому відбувалося накопичення фотонів, становило  $250 \text{ нс}$ . Наведені спектральні залежності ФЛ, отримані в першому вимірюванні ( $t \leq 250 \text{ нс}$ ) після збудження ФЛ, та інтегральні спектральні залежності ФЛ, отримані за час релаксації ФЛ від  $t \geq 250 \text{ нс}$  до повного її загасання. Визначали також часи релаксації ФЛ.

Для вимірювання фото-ЕРС на зразках  $\text{ПК} / \text{p-Si}$  і  $\text{ПК}(\text{Au}) / \text{p-Si}$  монтували вимірювальний конденсатор зразок – слюда, на іншу сторону якої було нанесено напівпрозорий провідний шар  $\text{SnO}_2(\text{Sb})$ . Фото-ЕРС, що виникає в конденсаторі  $\text{SnO}_2 - \text{ПК} - \text{p-Si} - \text{Al}$  при освітленні його імпульсами світла, реєстрували у пам'яті осцилографу.

Фото-ЕРС вимірювали на імпульсах як білого, так і червоного світла. При освітленні імпульсами червоного світла, який поглинається в основному лише в

p-Si, вимірювалась фото-ЕРС, яка виникає тільки в кремнієвій підкладці і з протилежним знаком дорівнює граничному потенціалу p-Si. Відзначимо, що інтенсивність світла в імпульсі достатня для випрямлення енергетичних зон p-Si і дозволяє знехтувати фото-ЕРС Дембера через зрівнювання рухливості нерівноважних електронів і дірок внаслідок їх взаємного розсіювання один на одному при їх великій концентрації. При освітленні імпульсами білого світла вимірюється сумарна фото-ЕРС, що виникає як в p-Si, так і в ПК, в якому поглинається короткохвильова частина світла. Вимірювання показали, що сигнал фото-ЕРС, отриманий на першому імпульсі світла, може відрізнитися за значенням від сигналу, отриманого на другому або будь-якому наступному імпульсі. Це пов'язано із захопленням нерівноважних носіїв заряду в пастки границі розділу ПК–p-Si або в пастки в ПК. У разі використання червоного світла, коли на границі розділу ПК–p-Si спостерігалось захоплення нерівноважних електронів, після кожного вимірювання проводився відігрів зразка до температури, при якій пастки звільнялися від захоплених електронів, потім зразок знову охолоджувався до температури вимірювання фото-ЕРС на першому і другому імпульсах. Відзначимо, що сигнали фото-ЕРС на другому і наступних імпульсах світла не розрізнялися між собою, що свідчить про те, що пастки наситились нерівноважними носіями вже при дії першого імпульсу світла.

Дослідження релаксації ФЛ в момент після її збудження показало, що релаксацію можна описати в першому наближенні трьома часовими проміжками, як в і випадку дослідження хімічно отриманого ПК і його легування невеликою ( $2 \cdot 10^{-5} \text{M}$ ) концентрацією золота. Переважний спад інтенсивності ФЛ  $I_{\text{pl}}$  на вихідному і легованих зразках відбувається вже при ( $t < 250 \text{ нс}$ ), потім  $I_{\text{pl}}$  приблизно на порядок величини зменшується з часом  $\tau_1$  (ця релаксація ФЛ вносить основний вклад в певну інтегральну величину ФЛ), а також спостерігається "хвіст" релаксації ФЛ (він становить приблизно 10% інтегральної величини ФЛ) з часом  $\tau_2$ . Виявилося, що на нелегованому і легованому золотом з концентрацією  $10^{-4} \text{M}$  зразках  $\tau_1$  і  $\tau_2$  практично збігаються

і дорівнюють 100 і 300 мкс, а після легування з концентрацією  $10^{-3}\text{М}$  – зменшуються до  $\tau_1 \approx 35$  мкс і  $\tau_2 = 230$  мкс.

На Рис. 12, а, б наведені спектральні залежності  $I_{\text{pl}}(h\nu)$ , отримані при (а) (швидка ФЛ,  $t < 250$  нс) і в інтегральному часовому проміжку від 250 нс до повного загасання ФЛ (б). Відзначимо, що нелеговані зразки перед виміром оброблялися в 0.5% HF водному розчині для стравлювання оксидної плівки ПК, як і зразки, леговані потім золотом, щоб були однакові умови для виявлення впливу легуючого металу. З Рис. 12, а, б видно, що легування золотом з розчину з концентрацією  $10^{-4}\text{М}$  дещо збільшує ФЛ, що може бути пов'язано з окисненням нанокристалів кремнію, що відбувається внаслідок окисно-відновних процесів при легуванні металом.

При цьому максимумами залежностей  $I_{\text{pl}}(h\nu)$  знаходяться в області 2–2,05 еВ, а інтегральних залежностей  $I_{\text{pl}}(h\nu)$  – в області 1,85–1,90 еВ. Якщо залежності  $I_{\text{pl}}(h\nu)$  при першому вимірі на нелегованому і легованому золотом з концентрацією  $10^{-4}\text{М}$  зразках характеризують в основному радіаційну рекомбінацію вільних і пов'язаних в екситон електронно-діркових пар, порушених лазером в нанокристалах кремнію різного розміру, то інтегральні залежності  $I_{\text{pl}}(h\nu)$ , які релаксують в основному з часом  $\tau_1$ , можна пов'язати з випромінювальною рекомбінацією екситонів, пов'язаних з  $\text{Si} = 0$  центрами на поверхні нанокристалів кремнію. Що стосується релаксації "хвоста" ФЛ з часом  $\tau_2$ , то це тривалий час, обумовлений захопленням нерівноважних носіїв з нанокристалів кремнію на пастки їх оболонки і зворотним їх транспортом в нанокристали для подальшої випромінювальної рекомбінації електронно-діркових пар.

Зовсім інша ситуація реалізується на легованих золотом зразках при його концентрації в розчинах  $10^{-3}\text{М}$ . Спостерігається значне зменшення інтенсивності ФЛ, особливо її інтегральної частини (Рис. 14, крива 3). Крім того, після легування залежності  $I_{\text{pl}}(h\nu)$  максимум ФЛ широкий і знаходиться в області 2,2–2,6 еВ, тоді як положення максимуму інтегральної залежності  $I_{\text{pl}}(h\nu)$  не змінюється (1,85 еВ).

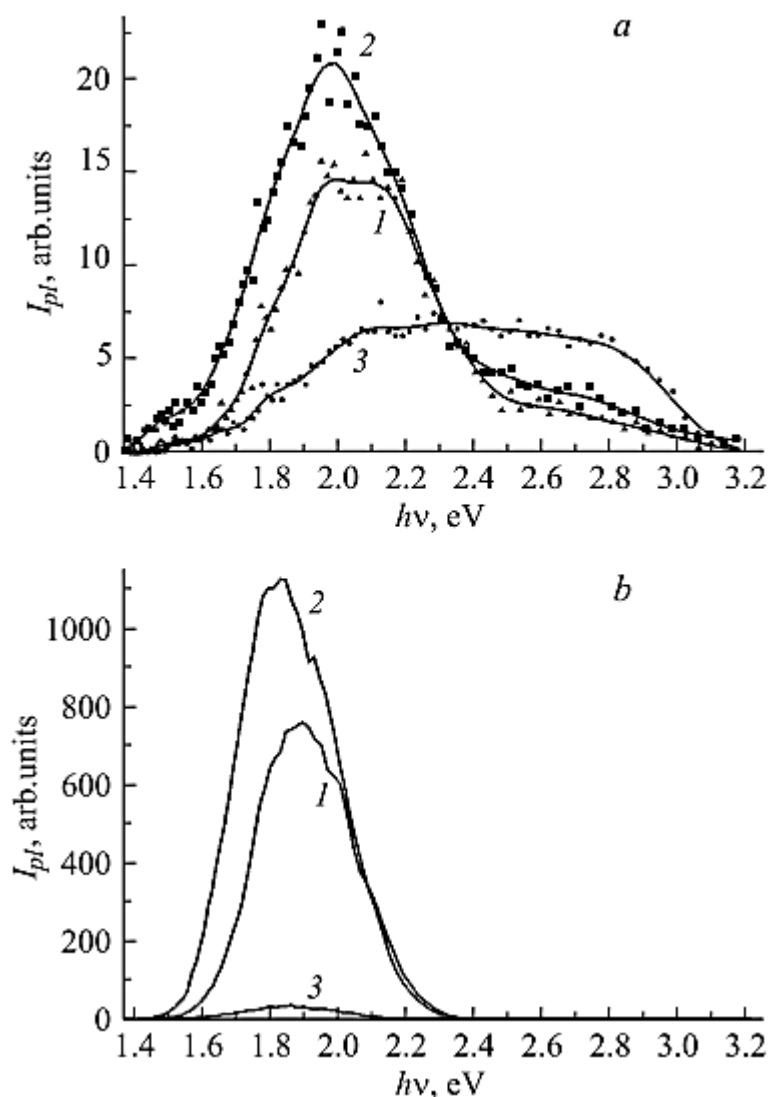


Рис.14. Спектральні залежності ФЛ, отримані при ( $t < 250$  нс) (а), і інтегральні спектри, отримані за час релаксації ФЛ з  $t > 250$  нс до її повного загасання (б).

1 – нелегована структура ПК–р-Si, 2 і 3 – структури, леговані золотом з розчинів з концентраціями його іонів  $10^{-4}$  і  $10^{-3}$  М[6].

Все це дає підставу вважати, що в цьому випадку основний внесок в ФЛ вносить не рекомбінація вільних або зв'язаних в екситон електронно-діркових пар в нанокристалах кремнію, а емісія світла гарячими електронами, збудженими лазером в нанокристалах золота.

На Рис. 15 представлені вольт-амперні характеристики (ВАХ) структур Au–ПК–р-Si–Al і Au–ПК(Au) –р-Si–Al, отримані при поданні на них імпульсів

напруги тривалістю 15 мкс. Товщина шару ПК була рівною 5 мкм. Видно, що для нелегованої і легованої малої ( $10^{-4}$ М) концентрацією золота структур ВАХ мають діодний характер з коефіцієнтами випрямлення порядку  $10^3$  і  $30$  відповідно (при зміщенні  $\sim 4$  В).

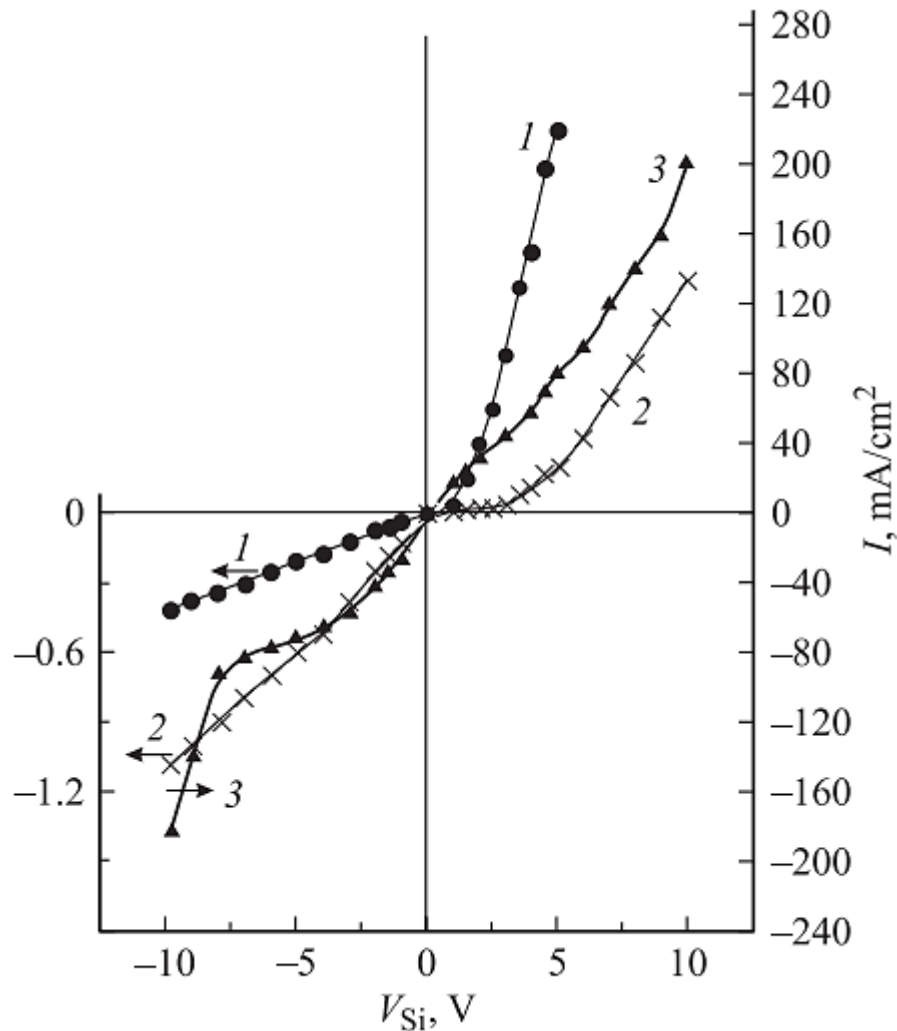


Рис.15. Вольт-амперні характеристики структур Au-ПК / p-Si-Al (1), Au-ПК(Au,  $10^{-4}$ ) і / p-Si-Al (2), Au-ПК(Au,  $10^{-3}$ ) і / p-Si-Al (3) [6].

Прямий (пропускний) напрямок струму відповідає прикладеній до p-Si позитивній напрузі. Менші значення прямого струму для слабо легованої ( $10^{-4}$  М) структури в порівнянні з нелегованою викликані процесами окислення нанокристалів кремнію, що ускладнює проходження струму через ПК, враховуючи, що ще нанокристалів золота недостатньо багато. Струм зворотної гілки легованої ( $10^{-4}$ М) структури у всьому діапазоні напруг (0–10 В)



приблизно в 3 рази більше зворотного струму нелегованої структури. На легованій більшою ( $10^{-3}\text{M}$ ) концентрацією домішки золота структурі випрямлення струму немає. У межах від +4 до -4 В ВАХ мають омичний характер з опором структури, що має площу  $1\text{ см}^2$ , рівним 65 Ом. Таким чином, легування золотом зменшує або ліквідує бар'єр для проходження струму через ПК-p-Si перехід. Відзначимо, що це узгоджується з результатами вимірювання фото-ЕРС, які показали, що легування змінює приповерхневий шар виснаження p-Si на шар сильного збагачення дірками.

Легування золотом істотно змінює електрофізичні параметри структур Au-ПК-p-Si-Al, що пов'язано з ліквідацією виснаженого шару p-Si підкладки, з окисненням нанокристалів кремнію в шарі ПК, а також зі створенням в шарі ПК нанокристалів золота. Однією із можливих реалізацій цієї особливості благородних металів є їх використання в чутливих елементах сенсорів водню для покращення чутливості. Водень не єдина речовина, що детектується такого роду сенсорами. Срібло використовується для покращення чутливості на перекис водню, платина – найефективніший каталізатор для дисоціації  $\text{H}_2$  до  $\text{H}^+$  за кімнатної температури[6].

## 2.5. Висновки до розділу

Пористий кремній з наноструктурованим шаром срібла є перспективним варіантом чутливого елемента для сенсорики. Технологічний маршрут виготовлення такої структури не є багатоетапним і тому дешевий відносно матеріалів-каталізаторів аналогів. Саме тому було обрано дану структуру для подальшого її дослідження на предмет чутливості до інших речовин аналітів, завдяки зміні морфології зразків можна підібрати оптимальний варіант для забезпечення максимально можливої селективності. Потрібно відмітити, що срібло каталізує реакцію розкладу перекису, що необхідно для дослідження можливості створення сенсорів глюкози на основі сенсорів перекису водню.

### РОЗДІЛ 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Головним завданням практичної частини було створення технологічного маршруту виготовлення чутливих елементів та подальше їх дослідження на предмет селективності до перекису водню та глюкози, тобто дослідження можливості створення сенсорів глюкози на основі сенсорів перекису водню.

Сенсори перекису водню сьогодні широко застосовуються в різних сферах людської діяльності і можуть бути використані як/для:

- газоочисники, наприклад в комунальних і промислових очисних установках,
- контури охолоджувальної води, наприклад в харчовій промисловості,
- санації ґрунтових вод,
- окислення питної води,
- дезінфекції технічної води,
- дехлорації, наприклад, в хімічних процесах,
- вода для плавальних басейнів, та інше.

В свою ж чергу сенсори глюкози мають важливе значення для медицини.

#### 3.1. Виготовлення сенсорів з наноструктурованим чутливим шаром

Зразки з наноструктурованим чутливим шаром були створені електрохімічним травленням із використанням різного часу травлення. Розчин травника:  $\text{HF}(10\%) : \text{H}_2\text{O}_2(30\%)$  (10% розчин плавикової кислоти та 30% розчин перекису водню) з часом травлення 30, 40 та 50 хвилин.

Основою для чутливого шару стали наночастинки срібла, тому що срібло каталізує реакцію розкладу перекису. Зразки були спочатку поміщені в розчин срібла:



на 5 та 10 секунд та далі травились у розчині травника 30, 40 та 50 хв. Першою речовиною для перевірки став перекис водню далі зразки перевірялись на селективність до глюкози в ході реакції розкладу на перекис водню в реакції з глюокозооксидазою. В ході проведення експерименту знімалися ВАХ зразків з певною концентрацією досліджуваної речовини та без неї, потім порівнювались отримані дані та будувались графіки для наочності.

На чутливу поверхню зразка наносилась рідина з певною концентрацією досліджуваної речовини, завдяки реакціям на поверхні зразків їх електрофізичні параметри змінюються та реєструються цифровими приладами. Завдяки різному часу травлення морфологія поверхні зразків значно відрізнялась і це показували ВАХ датчиків. Далі потрібно було встановити і поставити у відповідність час травлення та чутливість зразків до речовин аналітів.

Схематично структура отриманих зразків представлена на Рис.16.

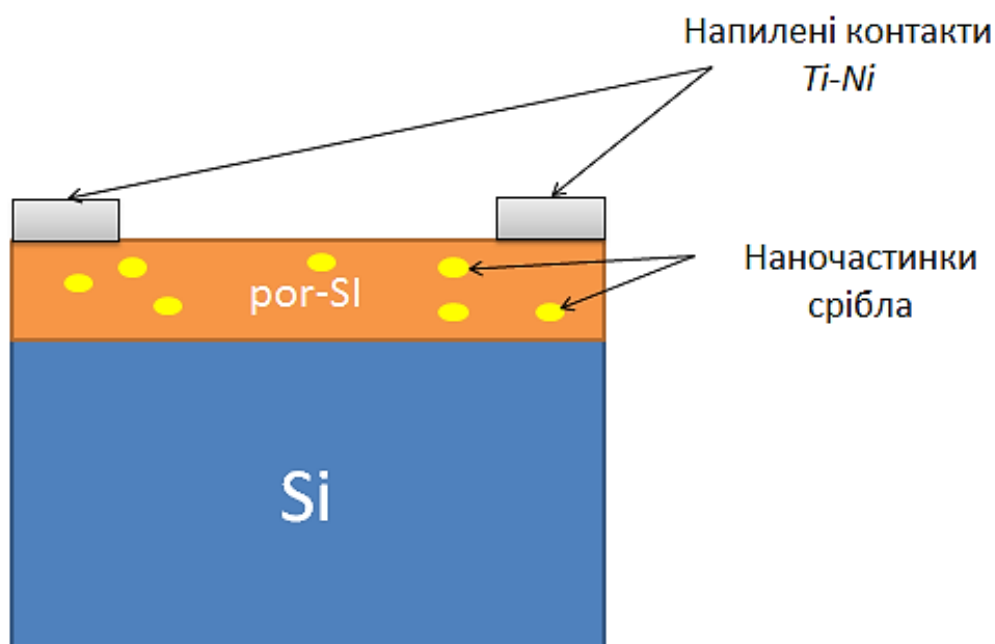


Рис.16. Схематичне зображення структури досліджуваних зразків

### 3.2. Дослідження отриманих зразків

З всіх зразків знімалась вольт-амперна характеристика для перевірки роботи отриманих датчиків. Зразкам з більшим нахилом ВАХ надавалась перевага, оскільки вони мають більше шансів детектувати досліджувані речовини (Рис.17.):

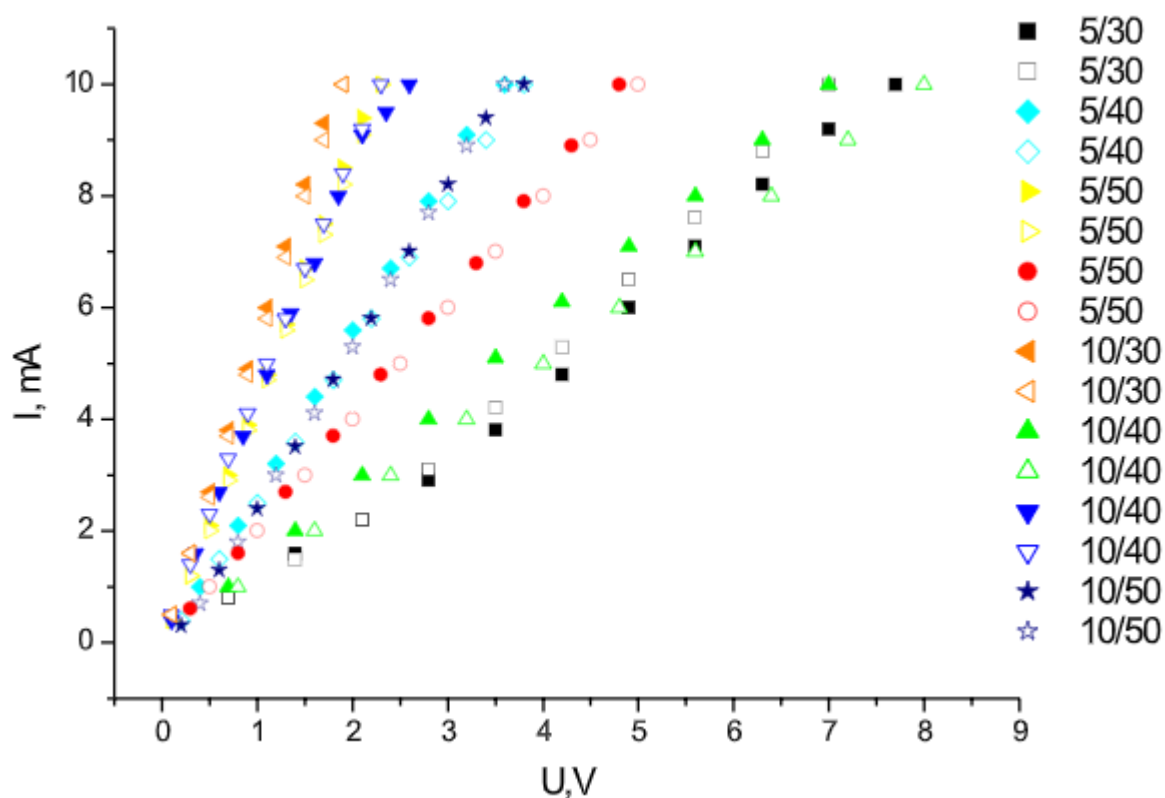


Рис.17. ВАХ досліджуваних зразків

Як видно з Рис.17 краще всього себе зарекомендували для подальших досліджень чотири зразки:

1. 10 секунд в розчині срібла та подальше травлення впродовж 30 хв.(Зразок №1)
2. 10 секунд в розчині срібла та подальше травлення впродовж 40 хв. (Зразок №2)
3. 5 секунд в розчині срібла та подальше травлення впродовж 30 хв. (Зразок №3)

4. 5 секунд в розчині срібла та подальше травлення впродовж 50 хв. (Зразок №4)

Кожний зразок був досліджений на можливість реєстрації перекису водню та глюкози. Розпочнемо із зразка №1 (10 секунд в розчині срібла та подальше травлення впродовж 30 хв.). Цей зразок мав наступний вигляд залежностей ВАХ для перекису водню Рис.18. Досліджувався вплив різної концентрації перекису водню порівняно з початковим станом, коли на зразку була тільки дистильована вода. Перекис водню змішували з дистильованою водою в співвідношеннях:

1. 1:30 – 1мл перекису водню : 30мл дистильованої води (0,1% перекису водню),
2. 1:20 – (0,15% перекису водню),
3. 1:10 – (0,3% перекису водню)

Зняті ВАХ були наступними:

З водою

U, В	4,4	4	3,6	3,2	2,8	2,4	2	1,6	1,2	0,8	0,4
I, мА	10	9,1	8,3	7,5	6,7	6	5,2	4,4	3,6	2,5	1,4

Розчин перекису водню 1:30

U, В	2,7	2,4	2,1	1,8	1,5	1,2	0,9	0,6	0,3
I, мА	10	9,1	8,1	7	5,9	4,8	3,7	2,5	1,2

Розчин перекису водню 1:20

U, В	2,5	2,2	1,9	1,6	1,3	1	0,7	0,4	0,1
I, мА	10	8,8	7,7	6,5	5,3	4,1	2,9	1,7	0,4

Розчин перекису водню 1:10

U, В	2,4	2,2	2	1,8	1,6	1,4	1,2	1	0,8	0,6	0,4
I, мА	10	9,2	8,4	7,6	6,8	6	5,2	4,3	3,5	2,6	1,7

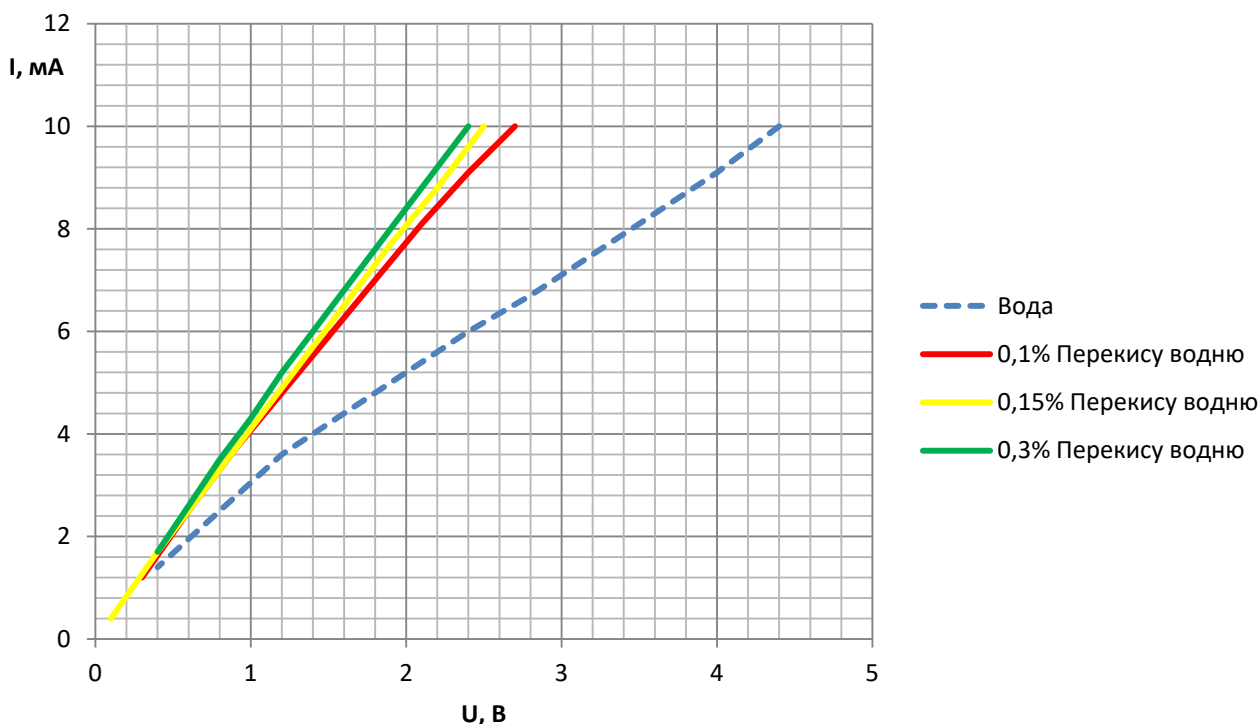


Рис.18. Залежність ВАХ від концентрації перекису водню для зразка №1

Як видно із ВАХ зразка, він здатний детектувати перекис водню, але при цьому глюкозу даний зразок взагалі не відчував. Якщо розглядати морфологію датчика, то можна помітити, що пори кремнію не великі і здебільшого розташовані островками, а наночастинки срібла, що повинні були стати каталізаторами в реакціях з перекисом водню мають не однорідне розташування і також поодинокі розкидані по поверхні. Отже, такої структури недостатньо для розпізнавання обох аналітів. Даний зразок можна використовувати лише як чутливий елемент в системах виявлення перекису водню. Фотографії структури були отримані скануючим електронним мікроскопом з енергодисперсійним мікроаналізатором РЕМ 106И і зображені на Рис.19.

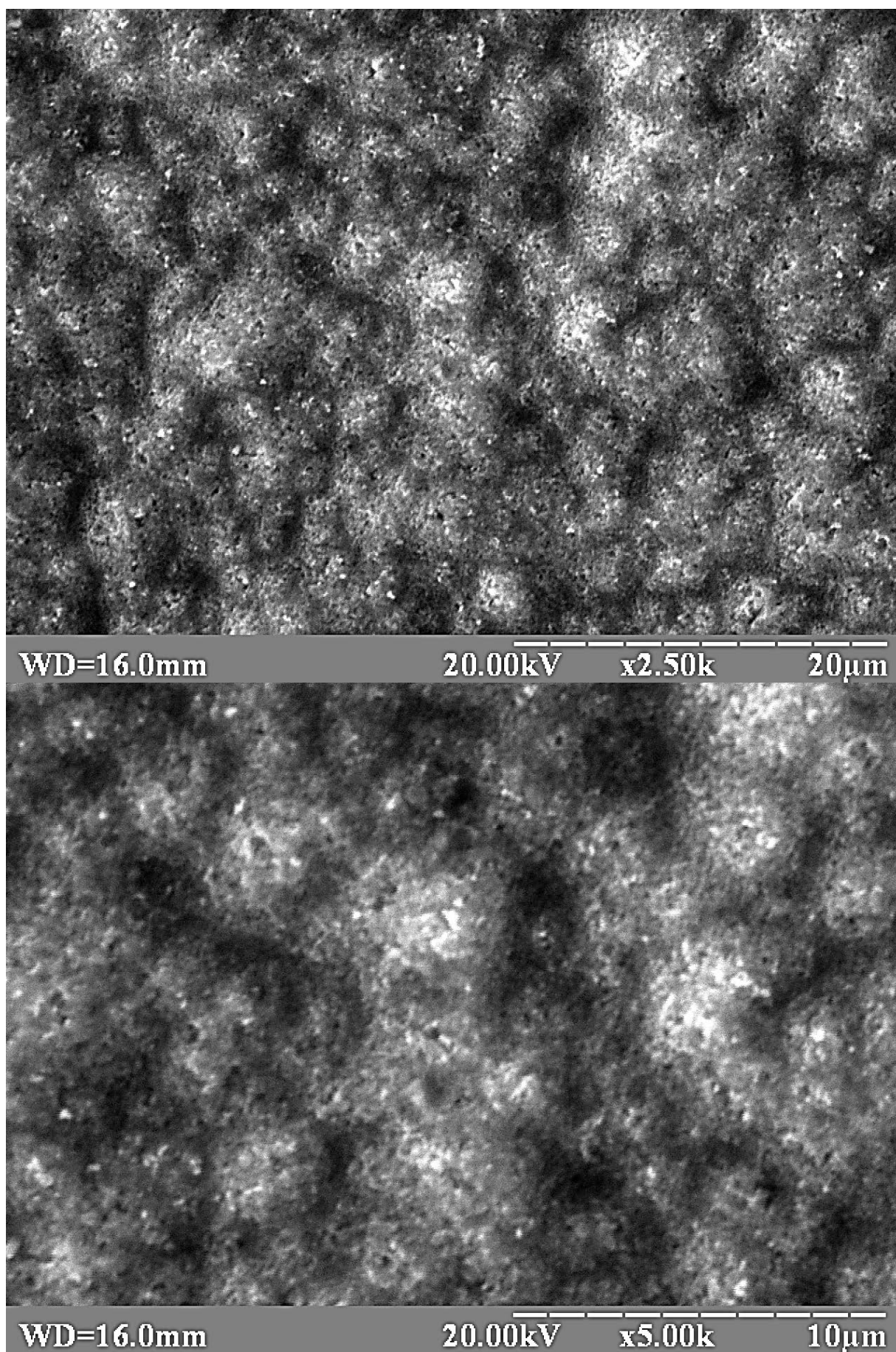
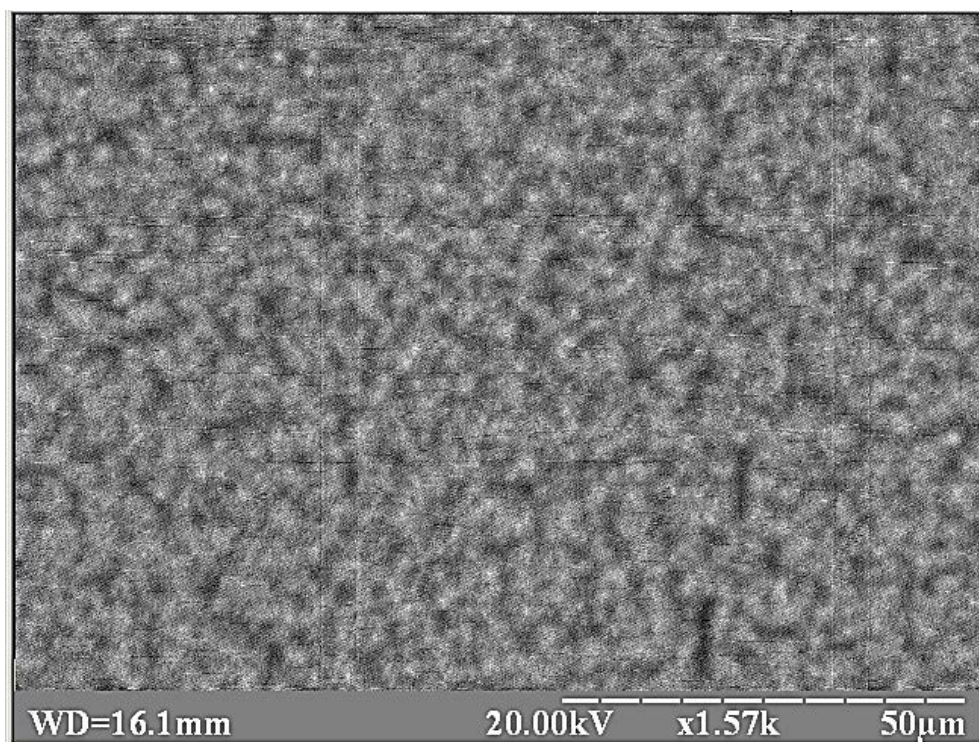


Рис.19.Фотографії морфології поверхні зразка №1 з різним збільшенням



Також був досліджений хімічний склад поверхні зразка за допомогою рентгенофлуоресцентного експресаналізатора хімічного складу "EXPERT 3L"



Напряжение (кВ): 20.00			
Сумма %: 100.00			
Элемент		Инт.	С %
Si	K	7679	98.46
Ag	L	34	1.54
Ag	M	-1	0.00

Поверхня обраної області складалася з 98,46% кремнію та 1,54% срібла.

Наступний зразок №2 (10 секунд в розчині срібла та подальше травлення впродовж 40 хв.). Зразок мав наступний вигляд залежностей ВАХ для перекису водню Рис.20 та для глюкози – Рис.21. Так само досліджувався вплив різної концентрації перекису водню порівняно з початковим станом, коли на зразку була тільки дистильована вода. Перекис водню змішували з дистильованою водою в співвідношеннях як і в минулому випадку, а для глюкози були обрані наступні співвідношення, крім цього була використана глюкозооксидаза (ГОД), яка є каталізатором в реакціях окислення глюкози з утворенням перекису водню:



1. ГОД + 1:50 розчин глюкози в дистильованій воді(0,05% глюкози),
2. ГОД + 1:40 розчин глюкози в дистильованій воді(0,06% глюкози),
3. ГОД + 1:30 розчин глюкози в дистильованій воді(0,08% глюкози),
4. ГОД + 1:20 розчин глюкози в дистильованій воді(0,12% глюкози),
5. ГОД + 1:10 розчин глюкози в дистильованій воді(0,25% глюкози),

Зняті ВАХ були наступними:

З водою

U, В	7	6,3	5,6	4,9	4,2	3,5	2,8	2,1	1,4	0,7
I, мА	10	9	8,1	7,1	6,1	5,1	4,1	3,1	2,1	1

Розчин перекису водню 1:30

U, В	6,6	6	5,4	4,8	4,2	3,6	3	2,4	1,8	1,2	0,6
I, мА	10	9	8,1	7,2	6,3	5,4	4,5	3,6	2,7	1,8	0,9

Розчин перекису водню 1:20

U, В	6,5	5,9	5,3	4,7	4,1	3,5	2,9	2,3	1,7	1,1	0,5
I, мА	10	9,1	8,2	7,3	6,4	5,4	4,5	3,6	2,6	1,7	0,8

Розчин перекису водню 1:10

U, В	6,4	5,8	5,2	4,6	4	3,4	2,8	2,2	1,6	1	0,4
I, мА	10	9	8,1	7,2	6,3	5,3	4,4	3,4	2,5	1,6	0,6

Аналізуючи ВАХ зразка можна сказати, що він здатний детектувати перекис водню, але при цьому зміна електрофізичних параметрів була не такою суттєвою як у №1, але все одно як чутливий елемент для систем виявлення перекису водню його можна використовувати. Щодо селективності до реакцій глюкози, то даний зразок має перспективи у використанні в якості сенсора глюкози на основі сенсорів перекису водню. Фотографії структури зображені на Рис.22.

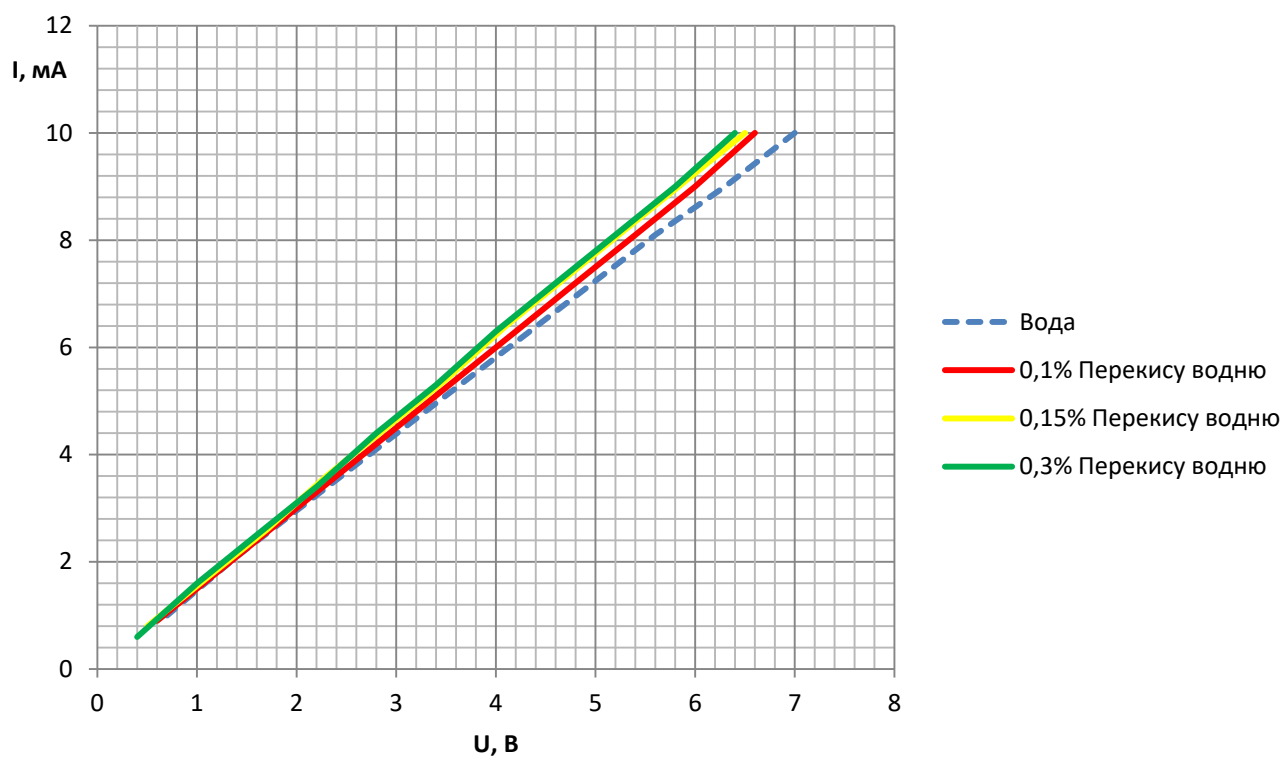


Рис.20. Залежність ВАХ від концентрації перекису водню для зразка №2

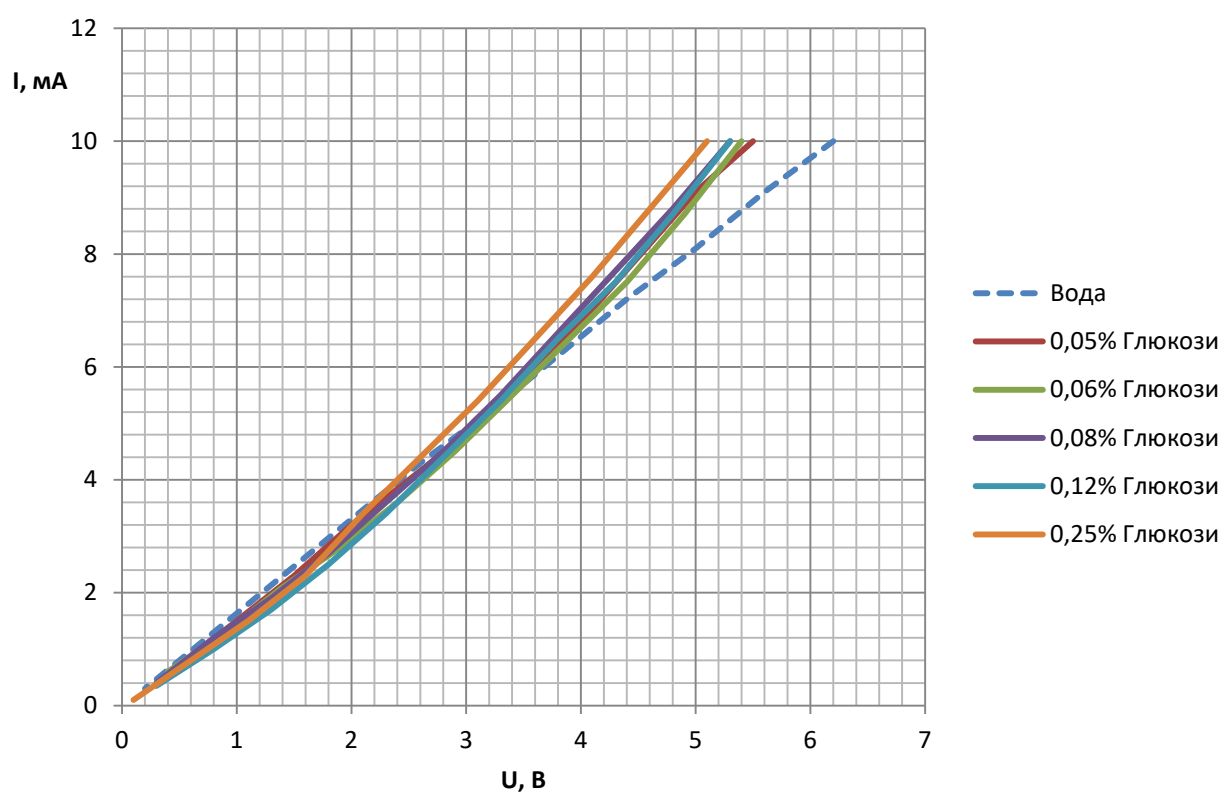


Рис.21. Залежність ВАХ від концентрації глюкози для зразка №2

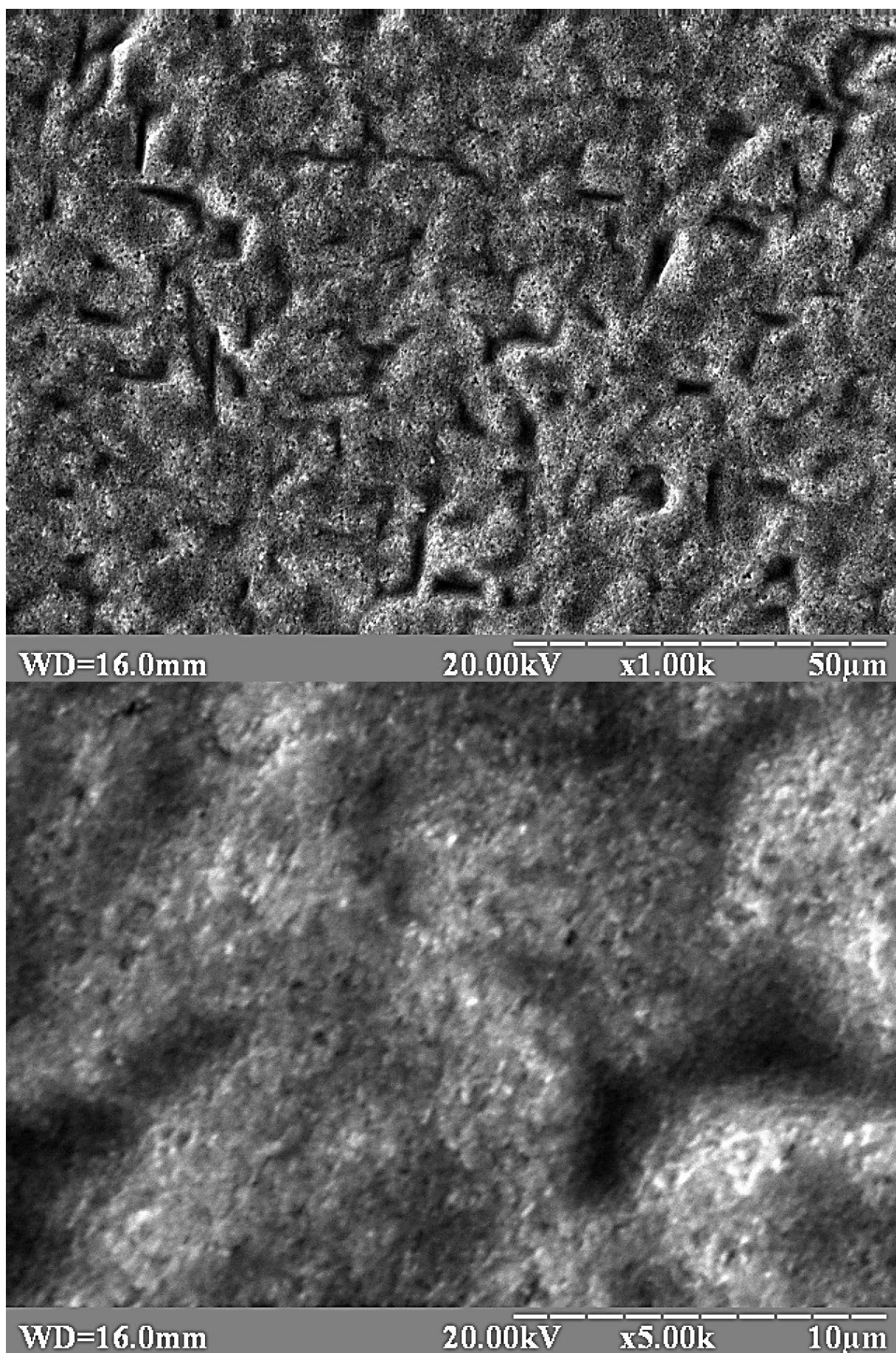
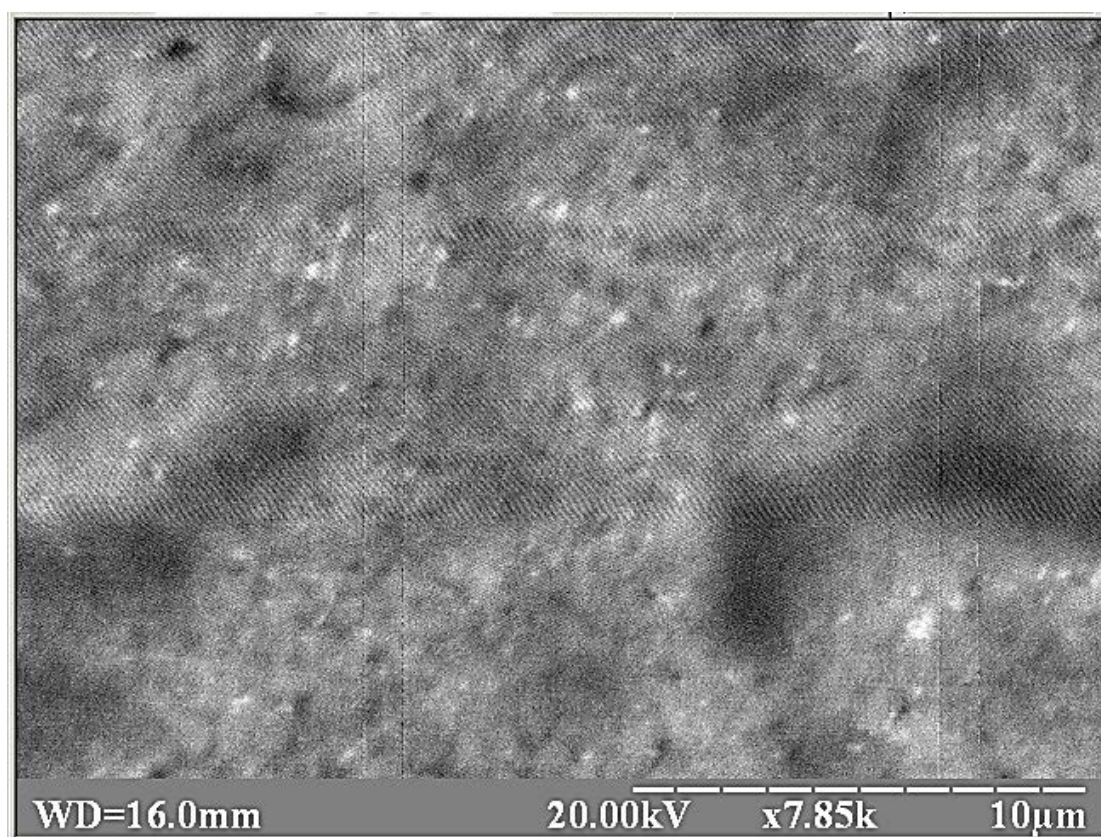


Рис.22.Фотографії морфології поверхні зразка №2 з різним збільшенням

Якщо розглядати морфологію датчика, то можна помітити, що пори кремнію явно виділяються і значно більші ніж у попереднього зразка, а наночастинки срібла, так само мають не однорідне розташування і розкидані по поверхні. Отже, завдяки більшому часу травлення збільшується пористість структури, що позитивно виражається у чутливості та селективності зразка №2. Даний зразок можна використовувати як чутливий елемент в системах виявлення перекису водню.



Напряжение (кВ): 20.00			
Сумма %: 100.00			
Элемент		Инт.	C %
Si	K	7540	98.21
Ag	L	39	1.79
Ag	M	-1	0.00

Хімічний склад поверхні зразка дещо відрізняється: поверхня обраної області складалася з 98,21% кремнію та 1,79% срібла.

Наступний зразок №3 (5 секунд в розчині срібла та подальше травлення впродовж 30 хв.). Зразок мав наступний вигляд залежностей ВАХ для перекису водню Рис.23 та для глюкози – Рис.24.

Зняті ВАХ були наступними:

З водою

U, В	6,1	5,5	4,9	4,3	3,7	3,1	2,5	1,9	1,3	0,7	0,1
I, мА	10	9,2	8,1	7,1	6	4,9	3,9	2,9	2	1,1	0,1

ГОД + 1:50 розчин глюкози

U, В	5,8	5,2	4,6	4	3,4	2,8	2,2	1,6	1	0,4
I, мА	10	8,9	7,7	6,6	5,4	4,3	3,2	2,3	1,4	0,6

ГОД + 1:40 розчин глюкози

U, В	5,8	5,2	4,6	4	3,4	2,8	2,2	1,6	1	0,4
I, мА	10	8,8	7,6	6,5	5,3	4,2	3,1	2,2	1,4	0,6

ГОД + 1:30 розчин глюкози

U, В	5,8	5,2	4,6	4	3,4	2,8	2,2	1,6	1	0,4
I, мА	10	8,8	7,6	6,5	5,3	4,2	3,2	2,2	1,4	0,6

ГОД + 1:20 розчин глюкози

U, В	5,8	5,2	4,6	4	3,4	2,8	2,2	1,6	1	0,4
I, мА	10	8,9	7,7	6,5	5,3	4,3	3,2	2,2	1,4	0,55

ГОД + 1:10 розчин глюкози

U, В	5,8	5,2	4,6	4	3,4	2,8	2,2	1,6	1	0,4
I, мА	10	8,9	7,7	6,5	5,4	4,3	3,2	2,2	1,4	0,55

Аналізуючи ВАХ зразка можна сказати, що він реагує на появу глюкози в досліджуваній суміші, але не змінюється значення електрофізичних параметрів при зміні її концентрації, щодо перекису водню, то зразок №3 не слід



використовувати для детекції цієї речовини. Фотографії структури зображені на Рис.25.

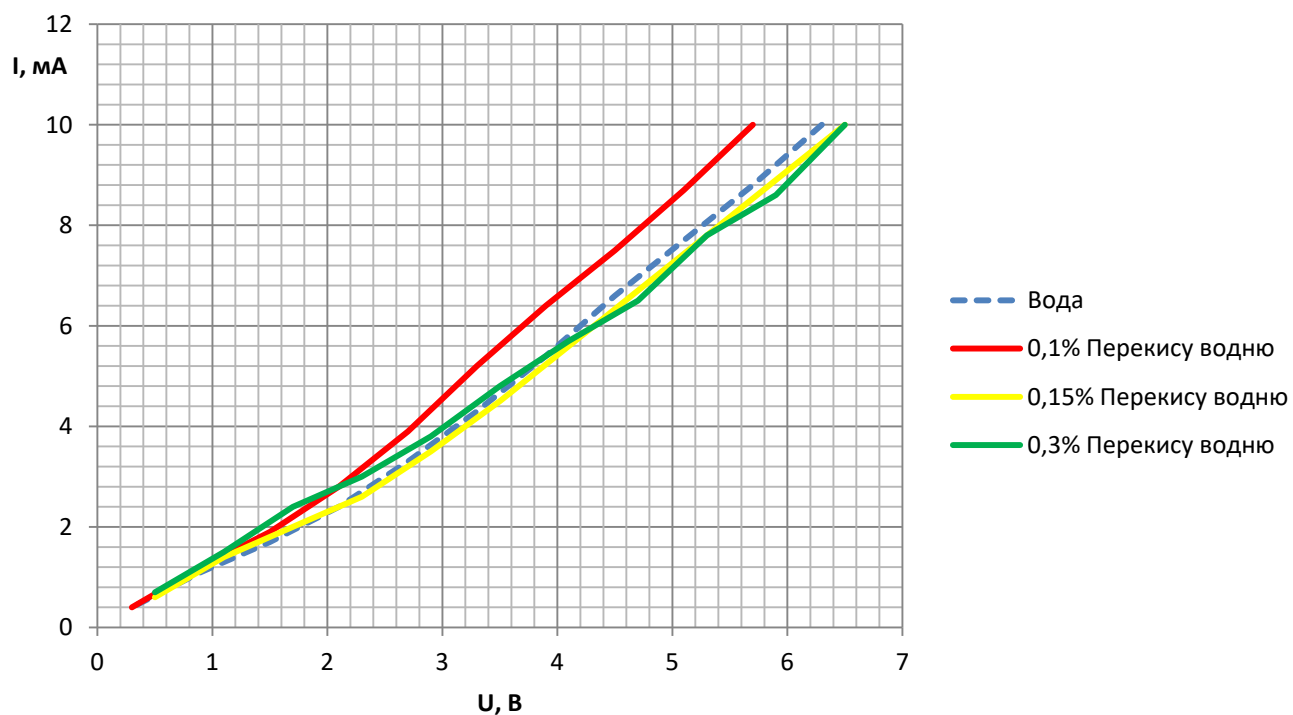


Рис.23. Залежність ВАХ від концентрації перекису водню для зразка №3

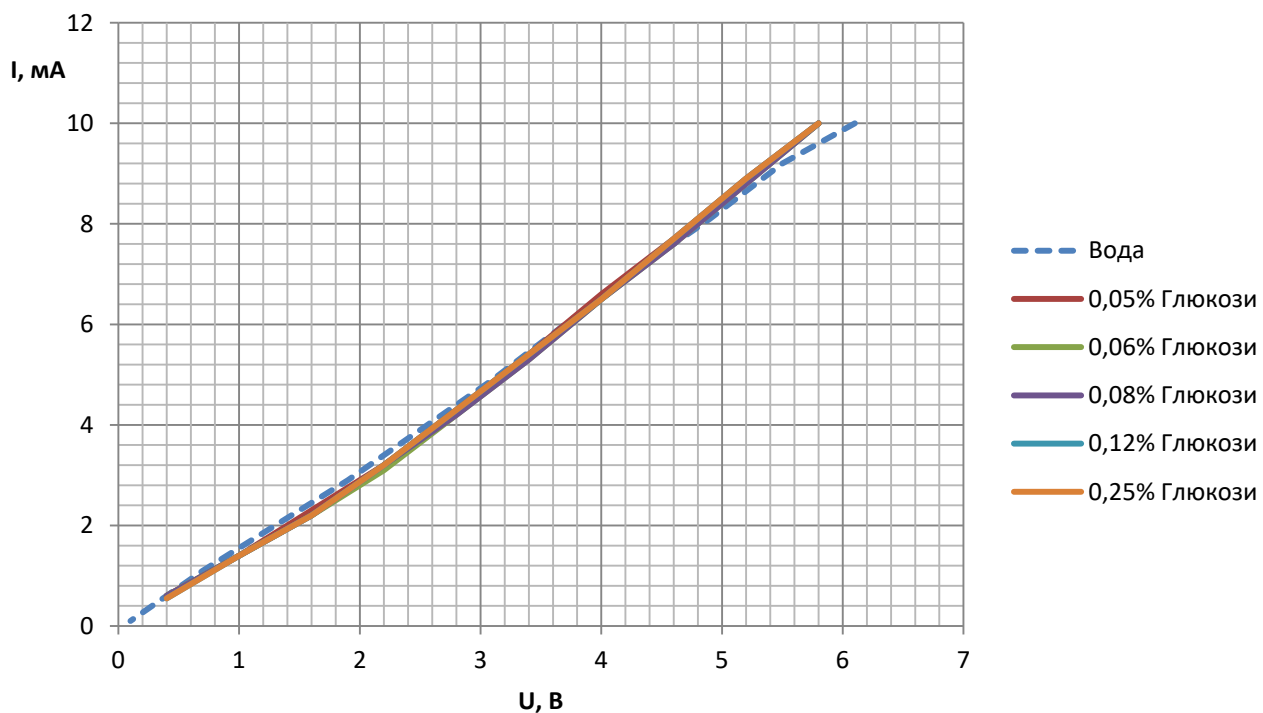


Рис.24. Залежність ВАХ від концентрації глюкози для зразка №3

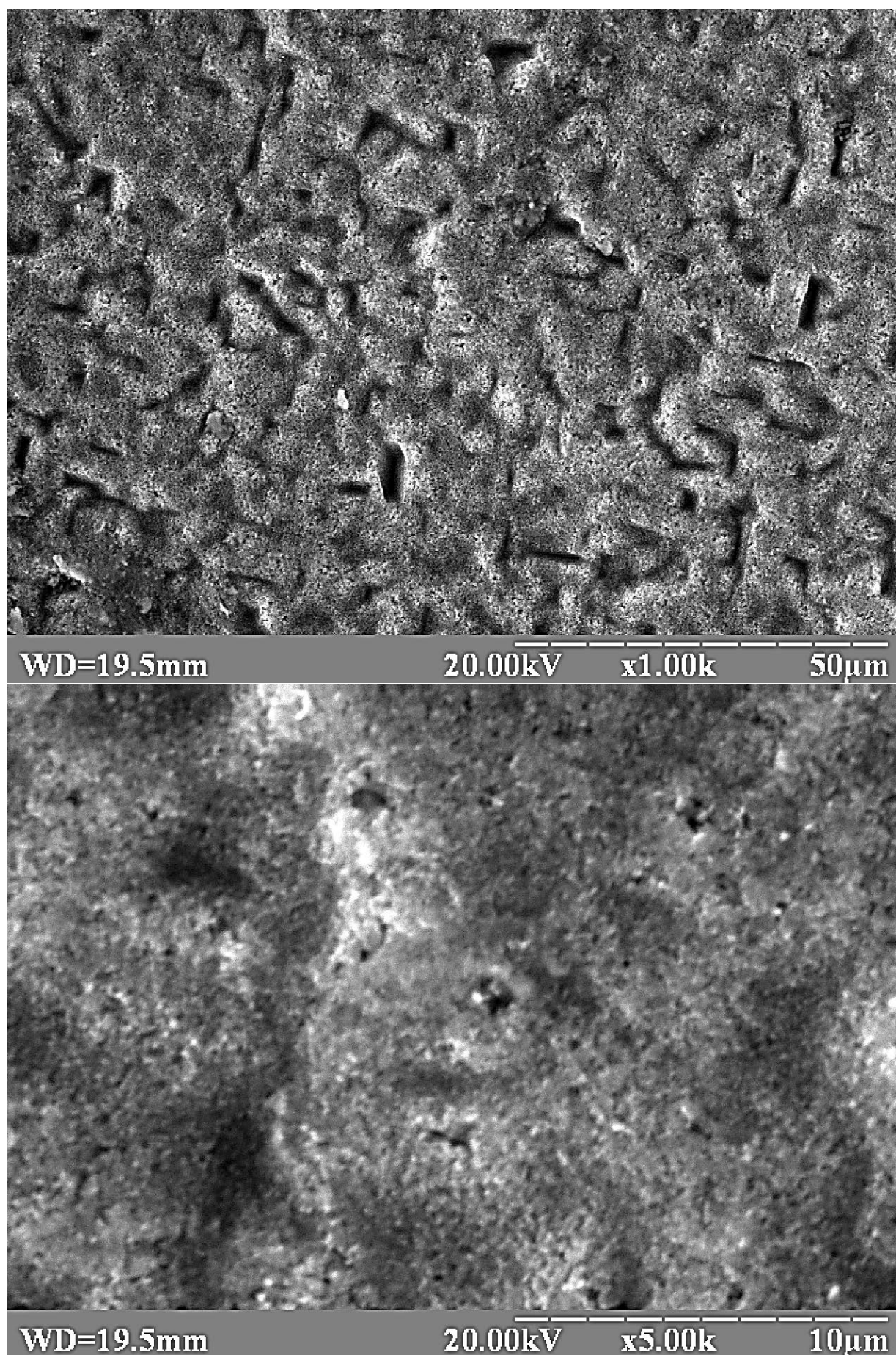
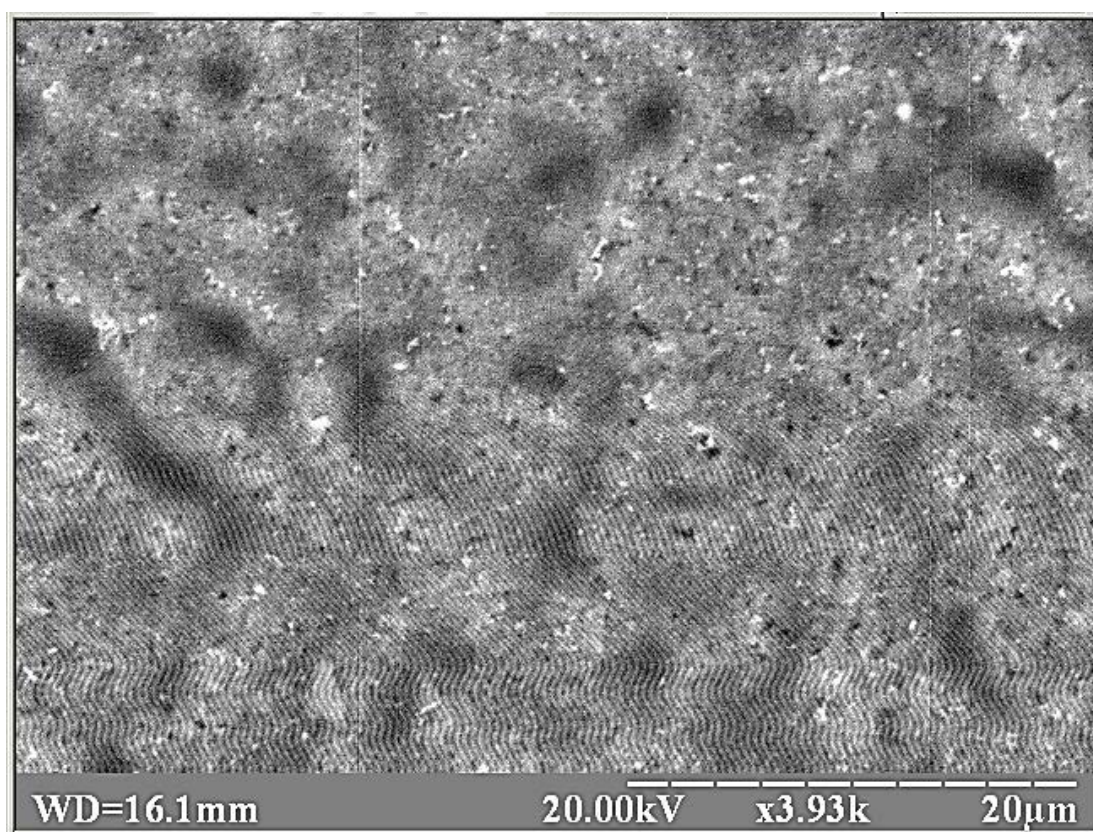


Рис.25.Фотографії морфології поверхні зразка №3 з різним збільшенням

Якщо розглядати морфологію датчика, то можна помітити, що пори кремнію не великі і здебільшого розташовані островками, а наночастинки срібла, що повинні були стати каталізаторами в реакціях з перекисом водню та глюкозою мають не однорідне розташування і також поодинокі розкидані по поверхні, структура ідентична зразку №1, але наночастинок срібла в ній менше, на що вказують ВАХ, тому даний зразок краще не використовувати як чутливий елемент в системах виявлення перекису водню.



Напряжение (кВ): 20.00			
Сумма %: 100.00			
Элемент		Инт.	С %
Si	K	8040	98.49
Ag	L	35	1.51
Ag	M	-1	0.00

Хімічний склад поверхні зразка дещо відрізняється: поверхня обраної області складалася з 98,49% кремнію та 1,51% срібла.



Наступний зразок №4 (5 секунд в розчині срібла та подальше травлення впродовж 50 хв.). Зразок мав наступний вигляд залежностей ВАХ для перекису водню Рис.26 та для глюкози – Рис.27.

Зняті ВАХ були наступними:

З водою

U, В	5	4,5	4	3,5	3	2,5	2	1,5	1	0,5
I, мА	10	9,2	8,1	7,1	6	4,9	3,9	2,9	2	1,1

ГОД + 1:50 розчин глюкози

U, В	5,2	4,7	4,2	3,7	3,2	2,7	2,2	1,7	1,2	0,7	0,2
I, мА	10	8,7	7,5	6,4	5,4	4,4	3,3	2,3	1,5	0,8	0,2

ГОД + 1:40 розчин глюкози

U, В	5,3	4,8	4,3	3,8	3,3	2,8	2,3	1,8	1,3	0,8	0,3
I, мА	10	8,6	7,5	6,4	5,3	4,3	3,4	2,5	1,7	1	0,3

ГОД + 1:30 розчин глюкози

U, В	5,4	5	4,5	4	3,5	3	2,5	2	1,5	1	0,5
I, мА	10	8,8	7,7	6,7	5,6	4,6	3,7	2,8	2	1,1	0,5

ГОД + 1:20 розчин глюкози

U, В	5,4	4,9	4,4	3,9	3,4	2,9	2,4	1,9	1,4	0,9	0,4
I, мА	10	8,8	7,6	6,6	5,5	4,5	3,6	2,7	1,8	1,1	0,4

ГОД + 1:10 розчин глюкози

U, В	5,5	5	4,5	4	3,5	3	2,5	2	1,5	1	0,5
I, мА	10	8,7	7,7	6,7	5,8	4,7	3,8	2,8	1,9	1,1	0,5

Аналізуючи ВАХ зразка можна сказати, що він може відчувати перекис водню, але при цьому зміна електрофізичних параметрів була не такою суттєвою як у №1, але все одно як чутливий елемент для систем виявлення перекису водню його можна використовувати. Щодо селективності до глюкози,

то даний зразок має перспективи у використанні в якості сенсора глюкози та глюкозооксидази в розчинах так само як і зразок №2. Фотографії структури зображені на Рис.28.

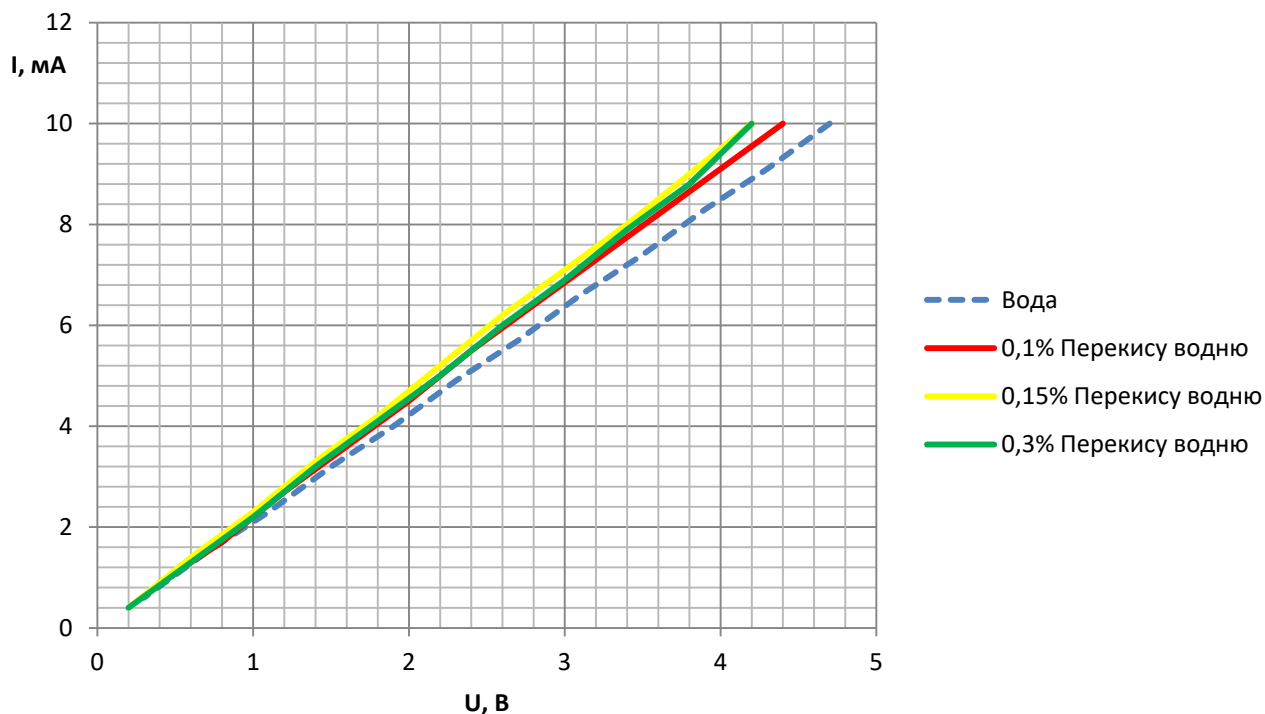


Рис.26. Залежність ВАХ від концентрації перекису водню для зразка №4

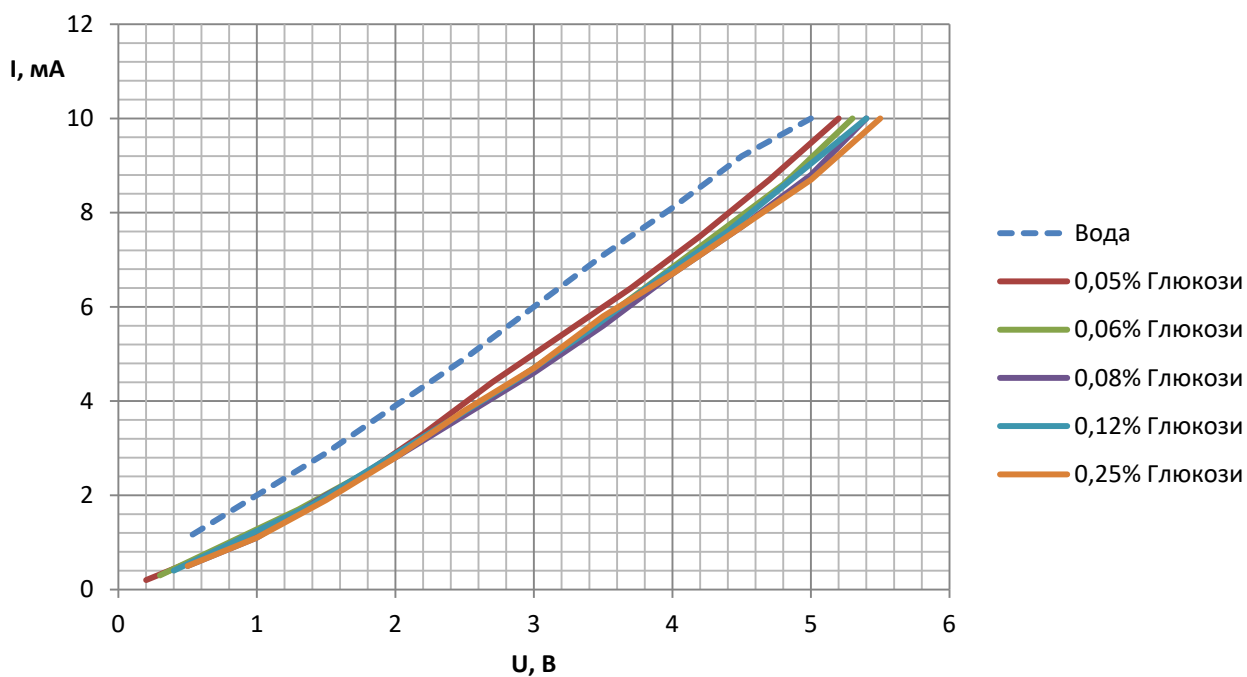


Рис.27. Залежність ВАХ від концентрації глюкози для зразка №4

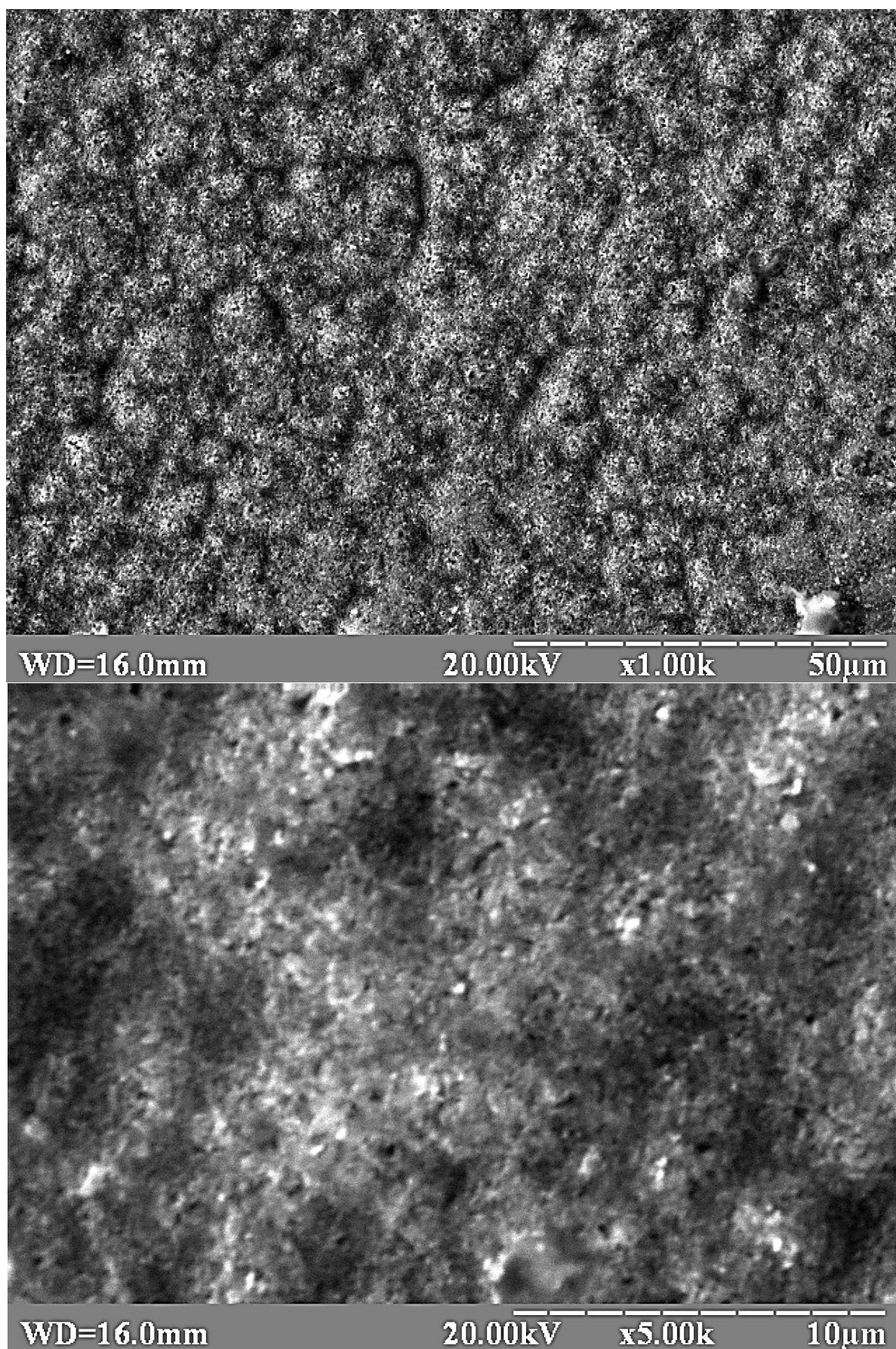
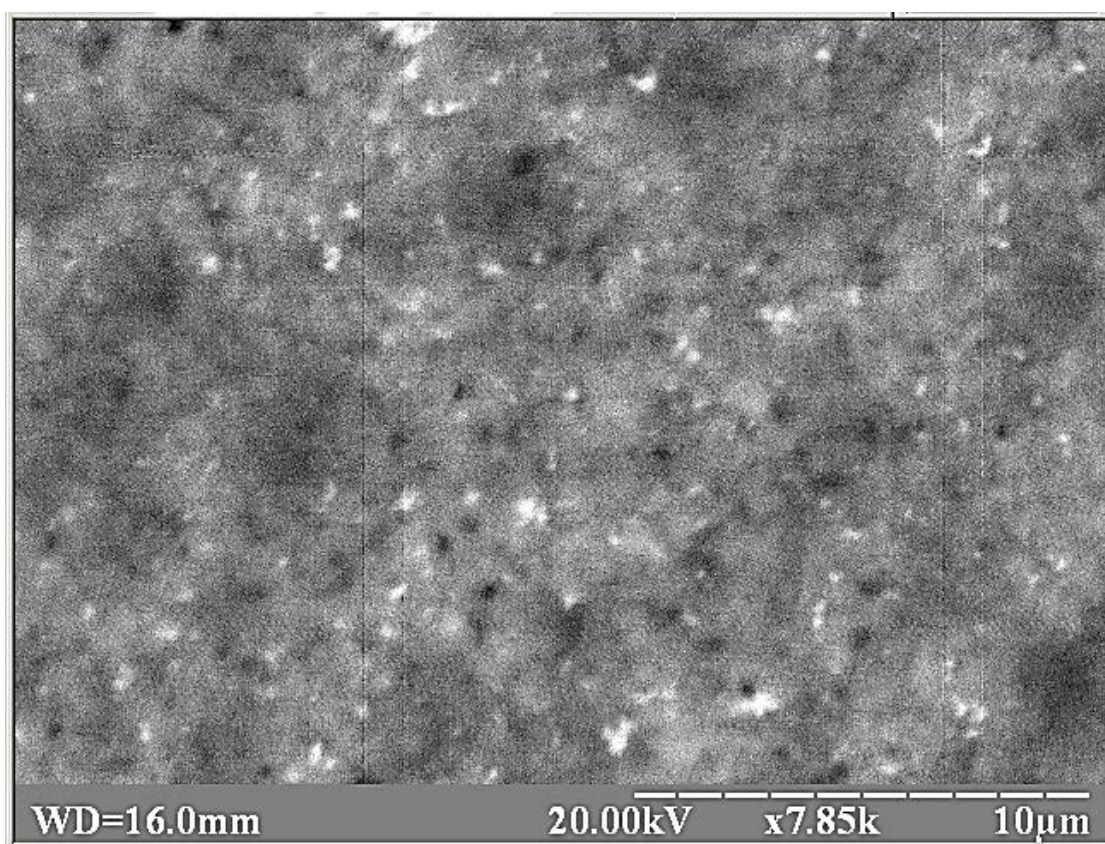


Рис.28.Фотографії морфології поверхні зразка №4 з різним збільшенням

Якщо розглядати морфологію датчика, то можна помітити, що пори кремнію явно виділяються і значно більші ніж у попереднього зразка, а наночастинки срібла, так само мають не однорідне розташування і розкидані по поверхні, морфологія подібна до зразка №2, але наночастинок срібла дещо більше і тому цей зразок найкраще підходить для детекції обох аналітів. Отже, завдяки більшому часу травлення збільшується пористість структури, що позитивно виражається у чутливості та селективності зразка №4. Даний зразок можна використовувати як чутливий елемент в системах виявлення перекису водню та в сенсорах глюкози на основі сенсорів перекису водню.



Напряжение (кВ): 20.00			
Сумма %: 100.00			
Элемент		Инт.	С %
Si	K	8153	98.18
Ag	L	43	1.82
Ag	M	-1	0.00

Хімічний склад поверхні зразка дещо відрізняється: поверхня обраної області складалася з 98,18% кремнію та 1,82% срібла.

Підведемо підсумки щодо можливостей застосування отриманих зразків, їх селективність до перекису водню. Таблиця 2 демонструє селективність досліджуваних зразків.

Таблиця 1. Порівняння отриманих зразків

Зразок №	Режим отримання структури	Перспективи детекції
1	10 секунд в розчині срібла, травлення впродовж 30 хв.	Безпосередньо перекис водню
2	10 секунд в розчині срібла, травлення впродовж 40 хв.	Обидві реакції
3	5 секунд в розчині срібла, травлення впродовж 30 хв.	Тільки при розкладі глюкози в перекис водню
4	5 секунд в розчині срібла, травлення впродовж 50 хв.	Обидві реакції

Визначимо чутливість досліджуваних зразків, для цього слід побудувати залежність струму від концентрації для перекису водню і глюкози для кожного зразка і по графіку розрахувати коефіцієнт чутливості.

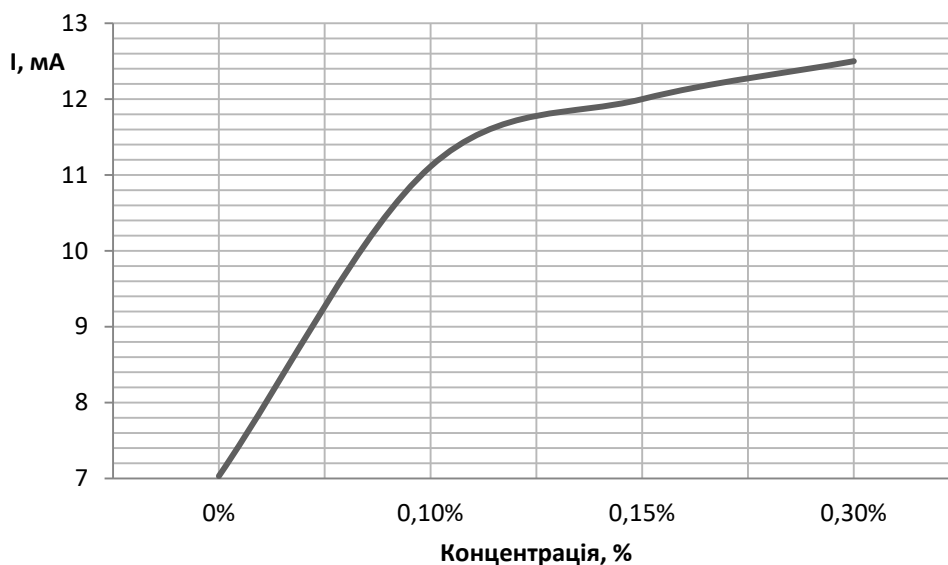


Рис.29. Залежність струму від концентрації перекису водню для зразка №1, чутливість 694 мА/%

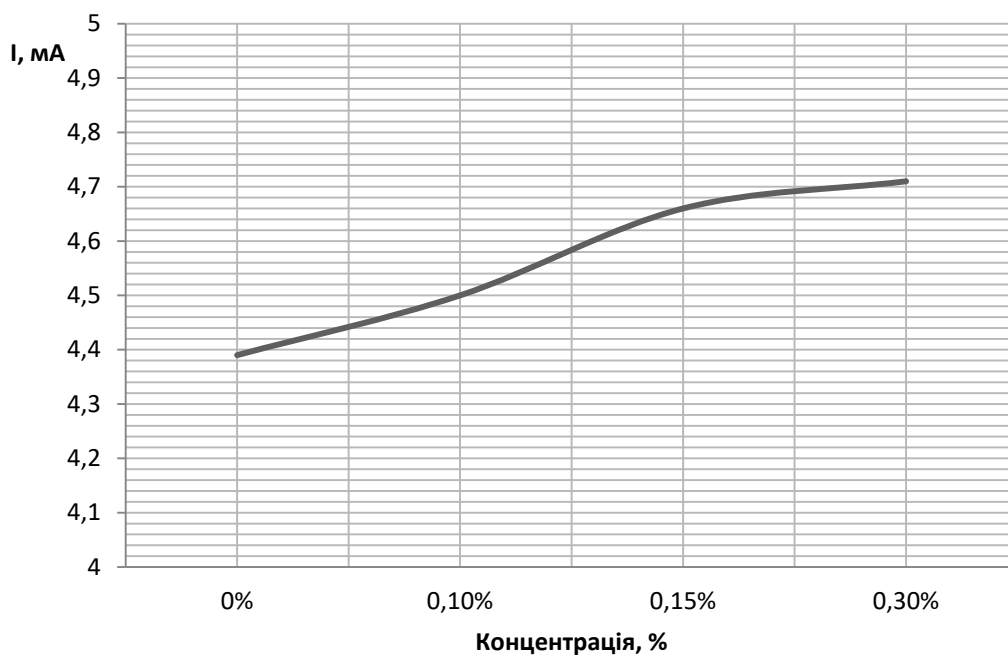


Рис.30. Залежність струму від концентрації перекису водню для зразка №2, чутливість 105 мА/%

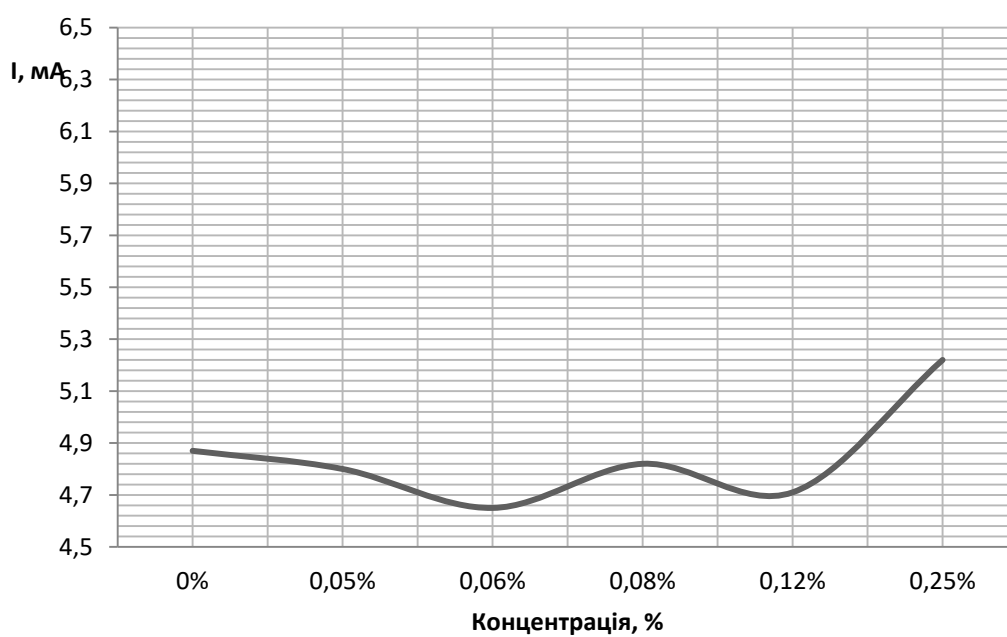


Рис.31. Залежність струму від концентрації глюкози для зразка №2, чутливість 392 мА/%

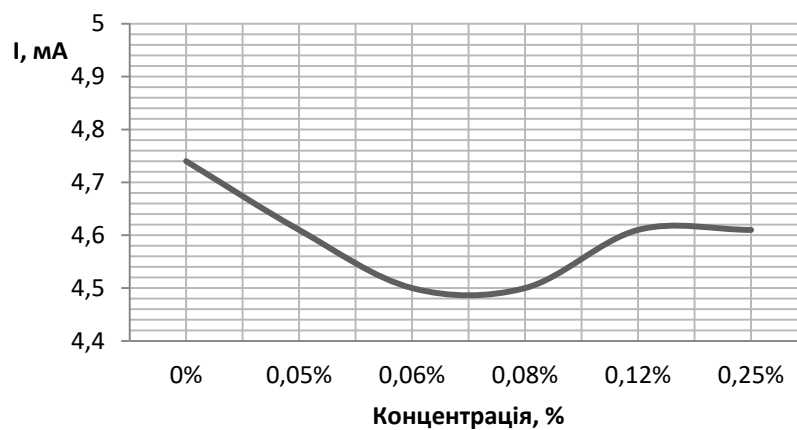


Рис.32. Залежність струму від концентрації глюкози для зразка №3, чутливість 275 мА/%

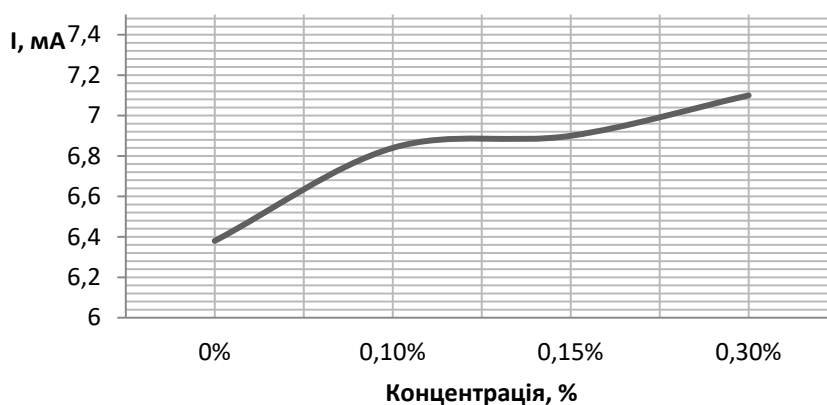


Рис.33. Залежність струму від концентрації перекису водню для зразка №4, чутливість 130 мА/%

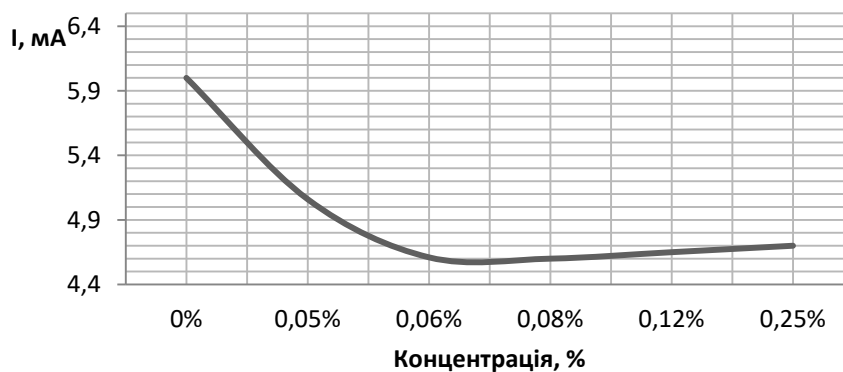


Рис.33. Залежність струму від концентрації глюкози для зразка №4, чутливість 77 мА/%



### 3.3. Висновки до розділу

1. Створено технологічний маршрут виготовлення чутливих елементів, які можна використовувати як датчики в системах виявлення перекису водню та глюкози. Підтверджено можливість створення сенсорів глюкози на основі сенсорів для перекису водню. Конструкція датчиків представляє собою кремнієву підкладку на якій шляхом електрохімічного травлення був утворений пористий шар з впровадженими наночастинками срібла, які каталізують реакцію розкладу глюкози в перекис водню.

2. Досліджено характеристики зразків на предмет виявлення в середовищі концентрацій перекису водню та глюкози. Проведено аналіз морфології поверхні та її вплив на функціональність датчиків. Виявлено, що зразки які травилися довше, маючи більшу пористість та розмір пор краще справляються з функціями детекторів обох реакцій: безпосередньо перекис водню та шляхом розкладу глюкози, такі як зразок №2 та №4. В іншому випадку пористість структури є недостатньою для забезпечення максимальної селективності зразків і наночастинки срібла не покращують ситуацію, тому зразки №1 та №3 можуть бути використані лише як чутливі елементи в системах виявлення однієї з досліджуваних реакцій: №1 для детекції перекису водню безпосередньо, №3 – розклад глюкози. Хоча зразки №2 та №4 є подібними за своєю морфологією, зміна електрофізичних параметрів під дією речовин аналітів проявлялась неоднаково. У випадку зразка №2 внаслідок взаємодії з обома реакціями зміна електрофізичних параметрів проявлялась у зменшенні опору, про що свідчать ВАХ. А для зразка №4 реакції з перекисом водню проявлялись в зменшенні опору структури, а реакції з розкладом глюкози навпаки збільшували опір, що ілюструють зняті характеристики.



## РОЗДІЛ 4. РОЗРОБКА СТАРТАП-ПРОЕКТУ

В наш час постійно зростає потреба в контролі концентрації глюкози в крові людини, особливо ця проблема цікавить людей хворих цукровим діабетом. На разі існує велика кількість різних сенсорів для вирішення цих потреб, проте це сенсори виключно глюкози. Метою даної роботи є дослідження можливості створення сенсорів глюкози на основі сенсорів перекису водню. Завдяки реакції глюкози з глюкозооксидазою відбувається розклад глюкози на перекис водню та глюконову кислоту, і це дає змогу вимірювати концентрацію глюкози тим самим сенсором що і перекис водню лише додаючи необхідні для реакції розпаду елементи.

На ринку таких сенсорів ще немає, тому можна спробувати реалізувати захват ринку новою технологією. Серед можливих конкурентів слід зазначити розробників як сенсорів перекису водню так і глюкози: Interscan Corporation, ProMinent, Мед-М.

Досліджуваний сенсор має всі переваги сенсора перекису водню, тому це збільшує сферу його застосування: від жилого будинку для особистих потреб до промисловості для забезпечення технологічних норм. Сфери застосування: в лікарнях, в офісах, лабораторіях, науково-дослідних центрах в очисних спорудах, в харчовій промисловості та інші. Популярність на подібні сенсорні системи зростає в зв'язку зі збільшенням попиту сфери охорони здоров'я та фармацевтичної промисловості. Необхідністю контролю кожної складової на складному, багатостадійному виробництві.

#### 4.1. Опис ідеї проекту

Таблиця 2. Опис ідеї стартап-проекту

Зміст ідеї	Напрямки застосування	Вигоди для користувача
Створення сенсорів глюкози на основі сенсорів перекису водню	1. Лабораторні дослідження	Подальше вдосконалення пристрою
	2. Медицина	Контроль рівня глюкози в крові
	3. Харчова промисловість	Контроль рівня глюкози та перекису водню

Таблиця 3. Визначення сильних, слабких та нейтральних характеристик ідеї проекту

№ п/п	Техніко- економічні характеристи ки ідеї	(потенційні) товари/концепції конкурентів			W (слабка сторона)	N(нейтральна)	S(сильна сторона)
		Мій зразок	Конкурент№1	Конкурент№2			
1.	Економічні	30 у.о.	40 у.о.	35 у.о.		+	
2.	Призначення	Вимір вмісту перекису водню/ глюкози	Вимір вмісту перекису водню	Вимір вмісту глюкози			+
4.	Технологічні	Відпрацьовані технології, реакція – 5хв.	Широкий діапазон, час реагування 8хв.	Двохвильовий метод вимірювання, реакція 1-5 хв.		+	
5.	Екологічності	Екологічно	Екологічно	Екологічно		+	
6.	Безпеки	Безпечно	Безпечно	Безпечно		+	

Конкурент №1: DULCOTEST PEROX від компанії «ProMinent»

Конкурент №2: Аналізатор глюкози в крові HemoCue Glucose 201+

#### 4.2. Технологічний аудит ідеї проекту

Таблиця 4. Технологічна здійсненність ідеї проекту

№ п/п	Ідея проекту	Технології реалізації	Наявність технологій	Доступність технологій
1.	Надійність/відтворюваність	За допомогою добре відпрацьованої планарної технології	В наявності	Доступні
2.	Створення сенсорів глюкози на основі сенсорів перекису водню	За допомогою визначеного травника та часу травлення	В наявності	Доступні

Можливість технологічної реалізації проекту завдяки електрохімічному травленню: відпрацьованій системі травлення та різних травників, вкрапленню наночастинок срібла.

#### 4.3. Аналіз ринкових можливостей запуску стартап-проекту

Таблиця 5. Попередня характеристика потенційного ринку стартап-проекту

№ п/п	Показники стану ринку (найменування)	Характеристика
1	Кількість головних гравців, од	3
2	Загальний обсяг продаж, грн/ум.од	500 000
3	Динаміка ринку (якісна оцінка)	Зростає
4	Наявність обмежень для входу (вказати характер обмежень)	Реєстрація фірми
5	Специфічні вимоги до стандартизації та сертифікації	Немає
6	Середня норма рентабельності в галузі (або по ринку), %	250%

Ринок привабливий для входження

Таблиця 6. Характеристика потенційних клієнтів стартап-проекту

№ п/п	Потреба, що формує ринок	Цільова аудиторія (цільові сегменти ринку)	Відмінності у поведінці різних потенційних цільових груп клієнтів	Вимоги споживачів до товару
1	Контроль вмісту перекису водню/ глюкози	Дослідницькі лабораторії, медичні заклади, харчова промисловість	Гарантія	Швидкість та надійність, безпечність та зручність

Таблиця 7. Фактори загроз

№ п/п	Фактор	Зміст загрози	Можлива реакція компанії
1.	Конкуренція	Компанії, що давно на ринку встигли себе зарекомендувати	Особлива бізнес модель та стратегія впровадження товару, додаткові можливості приладу
2.	Технології	Для реалізації якісних сенсорів потрібне технологічне обладнання	Використання оренди, замовлення потрібних складових
3.	Персонал	Для максимального прибутку потрібний освічений персонал робітників	Відбір, стажування, курси

Таблиця 8. Фактори можливостей

№ п/п	Фактор	Зміст можливості	Можлива реакція компанії
1.	Попит	Шляхом покращення позицій приладу утримувати ринок	Поширення інформації про продукт: реклама, презентації
3	Конкуренція	Зниження ціни товару завдяки оптимізації технологічного процесу	Вдосконалення структури приладу

Таблиця 9. Ступеневий аналіз конкуренції ринку

Особливості конкурентного середовища	В чому проявляється дана характеристика	Вплив на діяльність підприємства (можливі дії компанії, щоб бути конкурентоспроможною)
1.Тип конкуренції: олігополія	На ринку присутня певна кількість фірм, але є лідери	Створити унікальні властивості пристрою
2.Рівень конкурентної боротьби: національний	Різні країни зацікавлені в цій сфері	Виходити на світовий ринок, налагодження торгових шляхів
3.Галузева ознака: міжгалузева	Використання в різних галузях, потрібна зміна пристрою для кожної	Вдосконалення продукту, спостереження за конкурентами
4.Конкуренція за видами товарів: товарно-родова	Конкуренція між товарами які виконують подібні функції	Покращення універсальності пристрою
5.За характером конкурентних переваг: цінова	Продаж товару за цінами нижчими ніж у конкурентів	Зменшення вартості обслуговування.
6.Інтенсивність: марочна	Важливо якій фірмі належить товар	Реклама

Таблиця 10. Аналіз конкуренції в галузі за М. Портером

Складові аналізу	Прямі конкуренти в галузі	Потенційні конкуренти	Постачальники	Клієнти	Товари-замінники
	Interscan Corporation, ProMinent, Мед-М	Немає	Продається безпосередньо розробниками	Вимоги до надійності продукту	Немає
Висновки:	Конкуренти вже напрацювали клієнтську базу	Немає	Не диктують	Надійність продукту, розумна ціна	Немає обмежень

Необхідним є залучення кваліфікованих кадрів для вдосконалення і оптимізації структури приладу та налагодження програмного забезпечення.

Таблиця 11. Обґрунтування факторів конкурентоспроможності

№ п/п	Фактор конкурентоспроможності	Обґрунтування (наведення чинників, що роблять фактор для порівняння конкурентних проектів значущим)
1.	Якість та надійність	Визначення правильного результату попри вплив зовнішніх чинників
2.	Зручність і простота	Створення простого і зрозумілого всім інтерфейсу
3.	Економічність	Максимально знизити ціну для покращення попиту
4	Наукові ресурси	Кваліфіковані спеціалісти для вдосконалення розробок

Таблиця 12. Порівняльний аналіз сильних та слабких сторін проекту

№ п/п	Фактор конкурентоспроможності	Бали 1-20	Рейтинг конкурентів у порівнянні						
			-3	-2	-1	0	1	2	3
1.	Задоволення потреб користувачів	20		+					
2.	Економічний	18			+				
3.	Наукові ресурси	16					+		
4.	Показники надійності	14					+		

Таблиця 13. SWOT- аналіз стартап-проекту

Сильні сторони: нижча ціна ніж у конкурентів	Слабкі сторони: запуск серійного виробництва
Можливості: оптимізувати виробництво, якість	Загрози: необхідність обладнання, нестача кваліфікованих кадрів



Таблиця 14. Альтернативи ринкового впровадження стартап-проекту

№ п/п	Альтернатива (орієнтовний комплекс заходів) ринкової поведінки	Ймовірність отримання ресурсів	Строки реалізації
1.	Пошук інвесторів проекту, пошук наукових ресурсів, розробка програмного забезпечення	75%	1,5 роки
2.	Вивчення поведінки потенційних споживачів, аналіз ситуації на ринку, створення бізнес моделі, пошук інвесторів проекту, наукових ресурсів	85%	1 рік

Оптимальною є альтернатива №2.

#### 4.4. Розроблення ринкової стратегії проекту

Таблиця 15. Вибір цільових груп потенційних споживачів

№ п/п	Опис профілю цільової групи потенційних клієнтів	Готовність споживачів сприйняти продукт	Орієнтовний попит в межах цільової групи (сегменту)	Інтенсивність конкуренції в сегменті	Простота входу у сегмент
1.	Державні установи	Не готові	Високий	Низька	Середня
2.	Приватні компанії	Готові	Середній	Середня	Середня
Які цільові групи обрано № 2					

Таблиця 16. Визначення базової стратегії розвитку

№ п/п	Обрана альтернатива розвитку проекту	Стратегія охоплення ринку	Ключові конкурентоспроможні позиції відповідно до обраної альтернативи	Базова стратегія розвитку
1.	1	Можливість надання товару, з відмінними властивостями, товар стає відмінним від інших товарів конкурентів.	Формування попиту на продукт, адаптація до умов ринку	Стратегія диференціації.

Таблиця 17. Визначення базової стратегії конкурентної поведінки

№ п/п	Чи є проект «першопро- ходцем» на ринку?	Чи буде компанія шукати нових споживачів, або забирати існуючих у конкурентів?	Чи буде компанія копіювати основні характеристики товару конкурента, і які?	Стратегія конкурентної поведінки
1.	Ні	Забирати існуючих у конкурентів	Швидкодія, точність	Наслідування лідера

Таблиця 18. Визначення стратегії позиціонування

№ п/п	Вимоги до товару цільової аудиторії	Базова стратегія розвитку	Ключові конкурентоспромож- ні позиції власного стартап-проекту	Вибір асоціацій, які мають сформува- ти комплексну позицію власного проекту (три ключових)
1.	Сенсор глюкози на основі сенсора перекису водню	Стратегія лідерства на витратах	Малі габаритні розміри, зручність, низька ціна	Висока надійність, оптимальне співвідношення ціна/якість, простота

## 4.5. Розроблення маркетингової програми стартап-проекту

Таблиця 19. Визначення ключових переваг концепції потенційного товару

№ п/п	Потреба	Вигода, яку пропонує товар\технологія	Ключові переваги перед конкурентами (існуючі або такі, що потрібно створити)
1.	Простий інтерфейс	Швидкодія, точність	Якість та простота команд
2	Висока надійність	Використання програмного забезпечення	Висока надійність та простота реалізації

Таблиця 20. Опис трьох рівнів моделі товару

Рівні товару	Сутність та складові		
I. Товар за задумом	Сенсор глюкози на основі сенсора перекису водню		
II. Товар у реальному виконанні	Властивості/характеристики	М/Нм	Вр/Тл/Е/Ор
	1. Низька ціна	Нм	Вр
	2. Висока надійність.	М	Тх
	3. Зручний в налаштуванні.	Нм	Е
	Якість: відповідає стандартам аналогів		
	Пакування: -		
	Марка: -		
III. Товар із підкріпленням	До продажу: інструктаж		
	Після продажу: тех. підтримка		
За рахунок чого потенційний товар буде захищено від копіювання: реєстрація патенту			

Таблиця 21. Визначення меж встановлення ціни

№ п/п	Рівень цін на товари-замінники	Рівень цін на товари-аналоги	Рівень доходів цільової групи споживачів	Верхня та нижня межі встановлення ціни на товар/послугу
	Немає	30-100 у.о.	10 000 у.о. і вище	20-150 у.о. в місяць

Таблиця 22. Формування системи збуту

№ п/п	Специфіка закупівельної поведінки цільових клієнтів	Функції збуту, які має виконувати постачальник товару	Глибина каналу збуту	Оптимальна система збуту
1	Замовлення на сайті/ через посередників	Встановлення контакту, інформування, зберігання	Канал першого рівня.	Збут товару від виробника.

Таблиця 23. Концепція маркетингових комунікацій

№ п/п	Специфіка поведінки цільових клієнтів	Канали комунікацій, якими користуються цільові клієнти	Ключові позиції, обрані для позиціонування	Завдання рекламного повідомлення	Концепція рекламного звернення
	Використання товару для визначення концентрації речовини	Прямі, онлайн	Низька ціна, якість, зручний інтерфейс	Демонстрація основних переваг, надійності, гарантія	ґрунтується на перевагах продукту над конкурентами

#### 4.6. Висновки до розділу

Завдяки значному попиту на сенсорні системи для детекції перекису водню та глюкози існує можливість реалізації сенсора глюкози на основі сенсора перекису водню.

Ринок пропозиції має своїх ключових гравців, крім цього існує достатня кількість малих та середніх фірм, що здатні конкурувати завдяки висококваліфікованим науковим кадрам, які забезпечують високі характеристики створених продуктів.

Реалізація стартап-проекту можлива завдяки новій технологічній можливості реалізації сенсору з покращеною селективністю шляхом впровадження в структуру наночастинок срібла, що каталізують реакцію розпаду глюкози під дією глюкозооксидази на глюконову кислоту та перекис водню.

В якості стратегії розвитку обрана стратегія диференціації, завдяки тому, що даний продукт має важливі з точки зору споживача відмітні властивості, які і роблять сенсор відмінним від товарів конкурентів.

Стратегія конкурентної поведінки – наслідування лідера, переймання всіх позитивних його сторін та розвиток нових можливостей для встановлення на світовому ринку.

З огляду на потенційні групи клієнтів, стан конкуренції та конкурентоспроможність проекту, є всі перспективи для його впровадження.

## ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

В роботі для вирішення проблеми створення сенсорів глюкози на основі сенсорів перекису водню був сформований технологічний маршрут створення структури чутливого елемента на основі пористого кремнію з наноструктурованим шаром срібла.

Отримані зразки працюють за наступним принципом: досліджувана речовина-аналіт потрапляючи на робочу поверхню сенсора спричиняє зміну його електрофізичних параметрів, які реєструються цифровими приладами. Потім будуються вольт-амперні характеристики і порівнюються впливи досліджуваних речовин з різними концентраціями із залежностями чистих вимірів.

Пористий кремній був обраний як основа датчиків завдяки своїм особливостям: відпрацьованій технології, доступності у порівнянні з аналогами для сенсорики, можливості контролю пористості структури завдяки різному часу травлення, фотолюмінесценції, та іншим. З метою покращення селективності датчиків в якості чутливого елемента було використане срібло, встановлено, що пористий кремній з наноструктурованим чутливим шаром, що характеризується вигідним поєднанням фізичних та хімічних властивостей, відповідає вимогам, які висуваються до чутливого елемента сенсорів для реєстрації перекису водню, а також може бути використаний і для реєстрації реакції розпаду глюкози в перекис водню.

Досліджено характеристики зразків на предмет виявлення в середовищі концентрацій перекису водню та глюкози. Проведено аналіз морфології поверхні та її вплив на функціональність датчиків. Виявлено, що зразки які травилися довше, маючи більшу пористість та розмір пор краще справляються з функціями детекторів обох реакцій: безпосередньо перекис водню та шляхом розкладу глюкози, такі як зразок №2 та №4. В іншому випадку пористість структури є недостатньою для забезпечення максимальної селективності зразків і наночастинки срібла не покращують ситуацію, тому зразки №1 та №3

можуть бути використані лише як чутливі елементи в системах виявлення однієї з досліджуваних реакцій: №1 для детекції перекису водню безпосередньо, №3 – розклад глюкози. Хоча зразки №2 та №4 є подібними за своєю морфологією, зміна електрофізичних параметрів під дією речовин аналітів проявлялась неоднаково. У випадку зразка №2 внаслідок взаємодії з обома реакціями зміна електрофізичних параметрів проявлялась у зменшенні опору, про що свідчать ВАХ. А для зразка №4 реакції з перекисом водню проявлялись в зменшенні опору структури, а реакції з розкладом глюкози навпаки збільшували опір, що ілюструють зняті характеристики.

Створено технологічний маршрут виготовлення чутливих елементів, які можна використовувати як датчики в системах виявлення перекису водню та глюкози. Підтверджено можливість створення сенсорів глюкози на основі сенсорів для перекису водню. Конструкція датчиків представляє собою кремнієву підкладку на якій шляхом електрохімічного травлення був утворений пористий шар з впровадженими наночастинками срібла, які каталізують реакцію розкладу глюкози в перекис водню.

Реалізація стартап-проекту можлива завдяки новій технологічній можливості реалізації сенсору з покращеною селективністю шляхом впровадження в структуру наночастинок срібла, що каталізують реакцію розпаду глюкози під дією глюкозооксидази на глюконову кислоту та перекис водню. В якості стратегії розвитку обрана стратегія диференціації, завдяки тому, що даний продукт має важливі з точки зору споживача відмітні властивості, які і роблять сенсор відмінним від товарів конкурентів.



## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Каттралл Роберт В. Химические сенсоры. – М.: Научный мир, 2000.
2. В.В. Трегулов Пористый кремний: технология, свойства, применение: моногр. / ; Ряз. гос. ун-т им. С.А. Есенина. – Рязань, 2011. – 124 с.
3. <http://www.platan.ru/article/paper.pdf>.
4. Егоров А.А., Егоров М.А., Царева Ю.И. Химические сенсоры: классификация, принципы работы, области применения, 2008 г.
5. В. Вуйцік, З. Готра, О. Готра та інш.; Мікроелектронні сенсори фізичних величин: В 3-ох т. / Львів: Ліга-Прес, 2003. – 595 с.
6. В.Е. Примаченко, Я.Ф. Коновец, Б.М. Булах Электронные и излучательные свойства пористого кремния, легированного золотом, ФТП, 2005, том 39, вып. 5.
7. <https://www.journals.elsevier.com/sensors-and-actuators-b-chemical>
8. Г. В. Дорожинський, В. П. Маслов, Ю. В. Ушенін / Сенсорні прилади на основі поверхневого плазмонного резонансу / Київ: НТУУ «КПІ», 2016 - 264 с
9. Болотов, В.В. Влияние этанола на оптические и электрофизические параметры пористого кремния/В.В. Болотов, Ю.А. Стенькин, В.Е.Росликов [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2009. – Т. 43, вып.7. – С. 957–960.
10. Венгер, Е.Ф. Изменение свойств системы (пористый Si)/Si при постепенном травлении слоя пористого Si / Е.Ф. Венгер, Т.Я. Горбач, С.И. Кириллова [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2002. – Т. 36, вып. 3. – С. 349–354.
11. Зимин, С.П. Пористый кремний – материал с новыми свойствами // Соросовский образовательный журнал. – 2004. – Т. 8, №1. – С. 101–107
12. Корсунская, Н.Е. Природа излучения пористого кремния, полученного химическим травлением / Н.Е. Корсунская, Т.Р. Стара, Л.Ю. Хоменкова

[и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2010. –Т. 44, вып. 1. – С. 82–86.

13. Ali A. Ensafi Fatemeh Rezaloo B. Rezaei Electrochemical sensor based on porous silicon/silver nanocomposite for the determination of hydrogen peroxide, 2015.
14. A. Kovacs, U. Mescheder; Transport mechanisms in nanostructured porous silicon layers for sensor and filter applications, *Sensors and Actuators B* 175 (2012) 179–185.
15. N. Akhtar, S.A. El-Safty, M. Khairy. Simple and sensitive electrochemical sensor based three-dimensional porous Ni-hemoglobin composite electrode, *Chemosensors* 2 (2014) 235–250.
16. P.C. Pandey, D.S. Chauhan, 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilane mediated in situ synthesis of noble metal nanoparticles: application to hydrogen peroxide sensing, *Analyst* 137 (2012) 376–385.
17. A.A. Abdelwahab, Y. Bo Shim. Non-enzymatic H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sensing based on silver nanoparticles capped polyterthiophene/MWCNT nanocomposite, *Sens. Actuators B* 201 (2014) 51–58.
18. X.-M. Chen, Z.X. Cai, Z.Y. Huang, M. Oyama, Y.Q. Jiang, X. Chen, Ultrafine palladium nanoparticles grown on graphene nanosheets for enhanced electrochemical sensing of hydrogen peroxide, *Electrochim. Acta* 97 (2013) 398–403.